

ORSAY
Série A. N°
N° D'ordre :

304

Inscrit aux archives originales
du Centre de Documentation
C.N.R.S. sous le n°

A01952

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

Pour obtenir le grade de Docteur es Sciences Physiques

par

D. MAUGIS

Sujet de la thèse : Etude thermodynamique de la jonction métal-plasma thermique.
Contribution à l'étude de l'ionisation de surface.

Soutenue le 21 Décembre 1967 devant la Commission d'Examen.

MM. R. CASTAING

Président

J.L. DELCROIX

Examineurs

D.A. DEGRAS

Rapporteur



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549002_0012

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

Pour obtenir le grade de Docteur es Sciences Physiques

par

D. MAUGIS

Sujet de la thèse : **Etude thermodynamique de la jonction métal-plasma thermique.
Contribution à l'étude de l'ionisation de surface.**

Soutenue le 21 Décembre 1967 devant la Commission d'Examen.

MM. R. CASTAING

Président

J.L. DELCROIX

Examineurs

D.A. DEGRAS

Rapporteur

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur R. CASTAING qui m'a fait l'honneur de bien vouloir accepter la présidence de cette commission d'examen.

Que Monsieur le Professeur J.L. DELCROIX trouve ici l'expression de toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a toujours bien voulu accorder à ce travail.

Je remercie très vivement Monsieur D.A. DEGRAS pour les précieux conseils qu'il m'a donnés et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Ces études ont été faites au Centre de Physique Electronique et Corpusculaire de la C.S.F. dans le Laboratoire de Monsieur H. HUBER, Chef du Département Etudes Techniques; qu'il veuille bien accepter mes plus vifs et plus sincères remerciements pour les encouragements constants qu'il m'a prodigués, et l'attention avec laquelle il a suivi mon travail.

Je remercie très spécialement Monsieur O. DOEHLER, Chef du Département Grande Puissance, et Monsieur G. MOURIER pour m'avoir permis de mener à bien la rédaction de cette thèse.

Que Monsieur R. LE BIHAN reçoive ici le témoignage de ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier avec beaucoup de sympathie, de son expérience tant dans le domaine de la recherche que sur le plan humain, et pour les nombreuses conversations qui m'ont aidé à faire avancer cette étude.

Qu'il me soit permis de remercier aussi :

Messieurs F. DIAMAND et Y. ARCHAMBAULT pour les fructueuses discussions auxquelles ils se sont prêtés.

Monsieur DUVAL et l'équipe de l'atelier pour la réalisation des dispositifs expérimentaux.

Monsieur COMPAIN pour l'aide technique, intelligente et efficace qu'il m'a apportée durant quatre années.

Tous ceux qui m'ont soutenu et aidé dans le présent travail.

Ces études ont été effectuées grâce à l'aide matérielle et financière de la Direction des Recherches et Moyens d'Essai.

—oOo—

S O M M A I R E

-:-:-

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE TRAVAIL DE SORTIE</u>	 4
I.1. Potentiel chimique	4
I.2. Potentiels intérieur et extérieur, travail de sortie	5
I.3. Potentiel chimique de l'électron et niveau de Fermi	9
I.4. Différences de potentiel de Volta et de Galvani	11
I.5. Le contact métal-gaz électronique à l'équilibre thermodynamique . .	16
 <u>CHAPITRE II : LE PLASMA THERMIQUE DE CESIUM</u>	 18
II.1. Approximation des gaz parfaits	18
II.1.1. Potentiel chimique des constituants	18
II.1.2. Loi de Saha	20
II.1.3. Degré d'ionisation du plasma	21
II.1.4. Cas du césium	22
II.2. Rôle des corrélations, théorie de Debye-Hückel	24
II.2.1. Calcul des coefficients d'activité	26
II.2.2. Correction à la loi de Saha	27
II.2.3. Autres fonctions thermodynamiques	30
II.3. Analogie avec un semiconducteur	30
II.3.1. Niveau de Fermi et diagramme énergétique	32
II.3.2. Potentiel chimique des trous	33
II.3.3. Position du niveau de Fermi	34

<u>CHAPITRE III : LA JONCTION METAL-PLASMA A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE</u> . . .	36
III.1. Introduction : Notion de couche double	36
III.2. Application au contact métal-plasma	38
III.3. Travail de sortie des électrons et des trous	42
III.4. Polarité de la gaine	43
III.5. Diagramme énergétique	44
III.6. Distribution de potentiel dans la couche diffuse	46
III.7. Quantité d'ions adsorbés dans la couche diffuse	48
III.8. Charge superficielle du métal	49
III.9. Tension superficielle exercée par la couche diffuse	51
III.10 Variance du système	52
III.11 Relation entre les chaleurs d'adsorption	55
III.12 Relation entre les travaux de sortie électroniques, ioniques et atomiques	55
III.13 Retour sur la formule de Saha-Langmuir	56

<u>CHAPITRE IV : LA JONCTION METAL-PLASMA POLARISEE. IONISATION DE SURFACE</u> . .	61
IV.1. Comparaison avec l'équilibre thermodynamique	61
IV.1.1. Courant de saturation ionique	61
IV.1.2. Courant de saturation électronique	62
IV.2. Discontinuités et hystérésis	64
IV.3. Remarques sur la relation empirique $= 3,6$	66
IV.4. Validité du coefficient $1/2$	67
IV.5. Relation avec la catalyse	68
IV.6. Application aux sources d'ions	69

<u>ETUDE EXPERIMENTALE</u>	73
<u>CHAPITRE V : ETUDE DE LA CAVITE</u>	75
V.1. Dispositif expérimental	75
V.2. Extraction d'électrons	76
V.3. Extraction d'ions	76
V.4. Oscillations	77
V.5. Conclusion	78
<u>CHAPITRE VI : ETUDE DU CAPILLAIRE</u>	79
VI.1. Introduction	79
VI.2. Extraction d'électrons	80
VI.3. Extraction d'ions	82
VI.4. Conclusion	82
<u>CHAPITRE VII : EXTRACTION D'IONS PAR UNE GRILLE</u>	84
VII.1 Introduction	84
VII.2 Calcul de l'optique	84
VII.3. Description du dispositif	86
VII.4. Extraction d'ions	87
VII.5. Interprétation des résultats	88
<u>CONCLUSION</u>	89
<u>ANNEXE</u> : 1. Charge d'espace électronique dans une enceinte	92
2. Pression thermomoléculaire	95
3. L'ion moléculaire Cs_2^+	97
4. Emploi de la statistique de Fermi-Dirac généralisée	103
5. Charges superficielles et tension superficielle	107
<u>REFERENCES</u>	112

INTRODUCTION

Le phénomène de l'ionisation de surface a été découvert en 1923 et a été activement étudié pendant les années 1925-1933 par LANGMUIR et ses collaborateurs; mais ce sujet connaît un regain d'intérêt depuis une quinzaine d'années grâce aux études sur les convertisseurs thermoioniques, la propulsion électrique ou les plasmas "calmes" alcalins. Cependant les résultats restent très dispersés, et il n'existe pas à l'heure actuelle d'exposé synthétique de cette question. C'est cette lacune que nous avons tenté de combler, du moins partiellement, dans la première partie, théorique, de ce travail, la deuxième partie étant consacrée à l'étude expérimentale de structures creuses à plasma de césium, sources d'ions ou d'électrons.

De la même façon que les lois de l'émission thermoélectronique se déduisent de l'étude de l'équilibre thermodynamique entre un métal et un gaz d'électrons, nous avons essayé de déduire celles de l'ionisation de surface de l'étude de l'équilibre thermodynamique métal-plasma. On constate alors que la jonction métal-plasma thermique pose très exactement les mêmes problèmes que la jonction métal-semiconducteur, ou que la double couche au contact métal-électrolyte. Pour étudier cet équilibre, on se base sur le fait que le potentiel électrochimique des électrons (ou niveau de FERMI) est le même dans les différentes phases en présence, ce qui conduit à introduire la notion de niveau de FERMI dans un plasma.

Dans le premier chapitre on rappelle les définitions des potentiels intérieur, extérieur, de surface, et du travail de sortie. On montre que le travail de sortie est essentiellement un travail contre les forces osmotiques, et on donne une analogie mécanique des d.d.p. de VOLTA et de GALVANI en considérant l'équilibre entre des solutions à pressions osmotiques différentes. Enfin on rappelle les résultats classiques concernant le contact métal-gaz d'électrons.

2.

Le chapitre II est consacré à l'étude thermodynamique du plasma thermique (plasma de césium). On le considère comme un mélange de gaz parfaits, électrons, ions et neutres, et la loi de SAHA s'écrit très aisément à partir des potentiels chimiques. (On calcule en annexe l'équilibre entre les espèces atomiques et moléculaires). Quand on tient compte des interactions électrostatiques (théorie de DEBYE-HÜCKEL), il faut employer les activités des constituants au lieu des concentrations, ou introduire un abaissement ΔE_i de l'énergie d'ionisation qu'on peut interpréter comme une énergie de liaison E_c des électrons du plasma. On montre l'analogie avec un semiconducteur intrinsèque; le niveau E_c étant le fond de la bande de conduction et $E_v = -E_c$ le haut de la "bande" de valence; la position du niveau de FERMİ E_f dans la bande interdite fixe le degré d'ionisation du plasma; on introduit la notion de trou et de quasi-niveau de FERMİ des trous; et on indique comment la statistique de FERMİ-DIRAC généralisée permet de retrouver ces résultats.

Le contact métal-plasma est traité au chapitre III. Comme pour le contact métal-semiconducteur, on observe une courbure des bandes à la jonction (gaine d'ions ou d'électrons). On montre que les théories classiques de la double couche électrochimique de GOUY-CHAPMAN et de STERN sont directement transposables ici, la couche de STERN décrivant la chimisorption du césium sur le métal (on néglige les problèmes posés par la structure microcristalline du métal). On insiste sur le fait que la pression au voisinage de la surface diffère de celle qui règne au sein du plasma et l'on précise comment doit s'appliquer la loi de SAHA-LANGMUIR dans ce cas; on rappelle les calculs de LANGMUIR concernant l'adsorption dans la gaine et la tension superficielle qu'exerce celle-ci; on examine enfin la variance du système.

Dans le chapitre IV, on étudie l'ionisation de surface du césium sur le tungstène; on montre comment on peut passer de l'équilibre avec un plasma au cas de l'ionisation d'un jet atomique ou d'une vapeur de césium par du tungstène chaud quand tous les ions évaporés de la surface sont extraits. On étudie les discontinuités et l'hystérésis; on montre que le coefficient $1/2$ de la loi de SAHA-LANGMUIR, quelquefois mis en doute, est bien correct, et on donne une signification à la relation $T = 3,6 T_c$ quelquefois invoquée à tort comme critère d'ionisation totale.

On examine enfin le cas des sources d'ions alimentées "par l'arrière", où les gaines toujours présentes dans les pores, exposent leur tranche au champ extracteur.

Au point de vue expérimental nous avons cherché la possibilité d'utiliser un plasma thermique de césium comme source d'électrons ou source d'ions. Ce travail est décrit dans les chapitres V à VII. On a étudié un dispositif comportant comme cathode creuse à plasma une cavité en tantale percée d'un trou de 0,4 mm de diamètre et portée à haute température par bombardement électronique, cette cavité étant en relation avec un réservoir de césium liquide. On a montré que la densité de courant électronique extrait, supérieur à l'émissivité des parois, correspondait au flux d'effusion des électrons du plasma (donné par la loi de SAHA). En inversant les polarisations on extrait un courant ionique, mais les courants mesurés sont d'un ordre de grandeur supérieur à ceux qui pourraient être calculés de la même façon que précédemment. C'est que dans le court canal que constitue l'orifice de la cavité, il existe, dans le domaine de température considéré, une mince gaine d'ions, dont la contribution est prépondérante, l'action de cette gaine étant négligeable dans l'extraction d'électrons.

Un capillaire a été également étudié : les phénomènes sont qualitativement les mêmes mais pour une pression plus élevée de césium, à cause de la faible conductance du capillaire.

Ces résultats nous ont amené à étudier un nouveau type de source d'ions sous forme de grille métallique dont les trous sont de rayon inférieur à l'épaisseur de la gaine, constituant ainsi un modèle physique simple des corps frittés utilisés en propulsion ionique. La grille de 3 mm x 3 mm fermant une cavité à haute température et limitant un plasma thermique, était en tungstène, très mince (20μ) et comportait 32.400 trous de $30\mu \times 30\mu$ par cm^2 . Les résultats sont en accord avec la théorie développée plus haut et on a pu obtenir à 1900°K des densités de courant supérieures à 20 mA/cm^2 .

Chapitre I

GENERALITES SUR LE TRAVAIL DE SORTIE

-:-:-

I.1. POTENTIEL CHIMIQUE.

Le potentiel chimique d'un constituant i , dans un mélange où ne règne aucun champ de force représente, au signe près, le travail (autre que celui $-PdV$ des forces de pression) qu'il faut fournir pour enlever à ce mélange, à pression et température constantes, un élément (molécule, atome ...) du constituant i . En effet avec les notations classiques on a :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (1)$$

et pour $dN_i = -1$, le travail reçu du système est $dG = -\mu_i$. Il est le même quelle que soit l'énergie cinétique de la molécule considérée car on raisonne sur des moyennes : $|\mu_i|$ est $\frac{1}{N_A}$ fois ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$) le travail nécessaire pour extraire à T et P constants une mole du constituant i ; les particules sont donc ainsi supposées toutes prises au même niveau énergétique (qui est le niveau de FERMİ dans le cas des électrons).

Ce travail d'extraction est un travail contre les forces osmotiques ainsi qu'on peut le voir aisément dans le cas d'un mélange gazeux. Considérons un corps de pompe muni d'une membrane hémipernéable au gaz (fig. 1a); pour maintenir l'équilibre il faut exercer une surpression $\varpi = p_j = n_j kT$ où l'on reconnaît la pression osmotique. Le travail autre que $-PdV$ pour extraire cette molécule est donc un travail contre la force osmotique et est indépendant de la nature des constituants i et j .

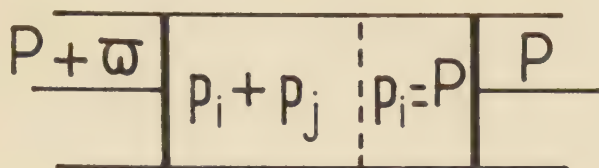


Fig. 1a

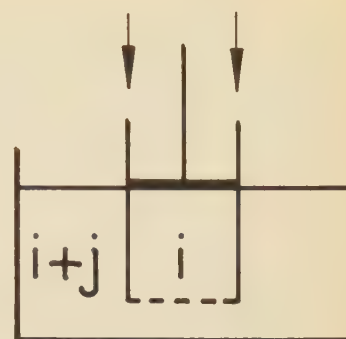


Fig. 1b

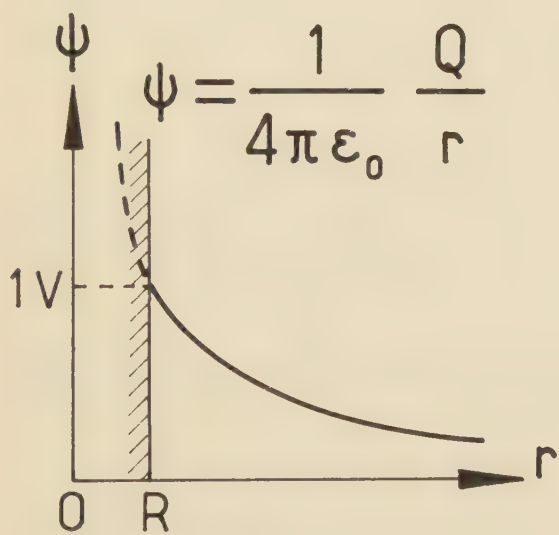


Fig. 2a

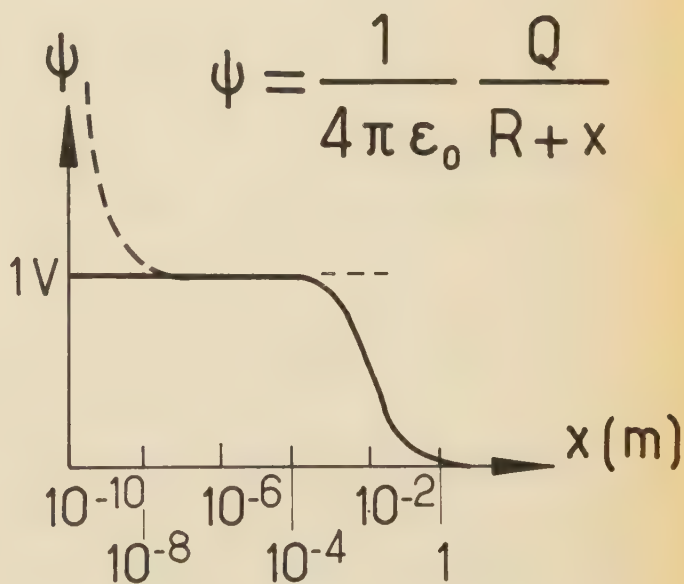


Fig. 2b

De la même façon il faut fournir un travail $\mu_i dN_i = \omega dV$ contre la force osmotique pour extraire d'une solution, à travers une membrane hémiperméable, dN_i molécules d'un solvant i ; l'égalité de part et d'autre de la membrane du potentiel chimique μ_i :

$$\mu_i = \mu_i^P + kT \log x_i$$

(où μ_i^P est le potentiel chimique du constituant i pris seul à la pression totale P de la phase et $x_i = \frac{N_i}{N_i + N_j}$ la fraction molaire) impose la différence de pression $\omega = P - P'$ contre laquelle il faut travailler en enfonçant le corps du cylindre comme le montre le figure 1b.

Le potentiel chimique d'un gaz parfait, fait intervenir les fonctions de partition de translation, vibration, rotation, électronique, nucléaire ... Il tient donc compte de toutes les propriétés de la molécule. Pour un gaz monoatomique il s'écrit^(1,2)

$$\mu = kT \log \frac{n h^3}{\rho g (2\pi M kT)^{3/2}} \quad (2)$$

où n est la concentration, M la masse de l'atome, g le poids statistique électronique, ρ le poids statistique nucléaire (lié au spin du noyau par $\rho = 2s + 1$) C'est une grandeur négative.

1.2. POTENTIELS INTERIEUR ET EXTERIEUR, TRAVAIL DE SORTIE.

Si à l'équilibre thermodynamique, et en absence de champ de force, le potentiel chimique d'un constituant i est le même en tous les points du système et dans toutes les phases en présence contenant ce constituant, par contre, en présence d'un champ de force, c'est la somme $\bar{\mu}_i$ du potentiel chimique et de l'énergie potentielle de la particule dans le champ de force, qui est constante dans tout le système. Pour un électron dans une phase α où le potentiel électrique V^α varie dans l'espace, cette somme est le potentiel électrochimique de l'électron* :

$$\bar{\mu}_e = \mu_e^\alpha - qV^\alpha \quad (3)$$

* q est dans tout le texte une grandeur positive, c'est le charge du proton.

6.

où V^α est le potentiel intérieur à la phase considérée (ou macropotentiel ⁽³⁾ par opposition au potentiel périodique des ions). μ_e est alors une fonction de la position, et $\bar{\mu}_e$ représente, au signe près, le travail autre que PdV nécessaire pour enlever à pression et température constantes un électron d'un point quelconque de la phase α et le porter en un point au potentiel nul*. En effet :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \bar{\mu}_i dN_i \quad (4)$$

On n'a en général aucun moyen d'atteindre expérimentalement ce potentiel intérieur sans faire intervenir la surface limitante de la phase; aussi le divise-t-on en potentiel de surface χ dû aux couches dipolaires, et en potentiel extérieur Ψ dû aux charges superficielles :

$$\bar{\mu}_e = \mu_e^\alpha - q\chi^\alpha - q\Psi^\alpha \quad (5)$$

Ces termes de potentiel intérieur, extérieur, de surface, sont dûs à LANGE (1930) et sont d'un emploi courant en électrochimie ⁽⁴⁻⁷⁾.

Le potentiel extérieur d'une sphère de rayon R portant une charge Q est ainsi :

$$\Psi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{R}$$

Prenons avec PARSONS ⁽⁴⁾ l'exemple d'une sphère métallique de rayon $R = 1$ cm portant une charge positive $Q = 1,11 \cdot 10^{-12}$ Cb ($\Psi^\alpha = 1$ V). La variation de potentiel avec la distance r du centre et avec la distance x de la surface sont représentées

sur les figures 2a et 2b. On a superposé dans la figure 2b le potentiel fictif $\Psi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{4x}$ créé par son image électrique, que verrait un électron en s'approchant à moins de $0,1 \mu$ de la surface. On constate qu'entre $0,1 \mu$ et quelques μ le potentiel reste très voisin** de Ψ^α . Donc $-q\Psi^\alpha$ représente le travail nécessaire pour apporter un électron depuis l'infini jusqu'au voisinage de la surface, hors de portée des forces images.

* Ce point sera choisi à l'infini, ce qui n'est pas incompatible avec l'exigence de la pression constante à la surface de la phase.

** Cela n'est vrai que pour des champs superficiels pas trop élevés (inférieurs à 10^4 V/cm). Au dessus, l'électron entre dans le champ des forces images avant d'avoir atteint le potentiel Ψ^α (Effet SCHOTTKY).

On réécrit alors l'équation (5) sous la forme :

$$\bar{\mu}_e = -\phi^\alpha - q\psi^\alpha \quad (6)$$

où :

$$\phi^\alpha = -\mu_e^\alpha + q\chi^\alpha \quad (7)$$

est le travail de sortie des électrons de la phase α . ϕ^α est donc le travail autre que celui des forces de pression, nécessaire pour extraire à température et pression constantes un électron d'un point quelconque de la phase α et le placer au voisinage immédiat de la surface, mais hors de portée des forces images. La formule (7) montre que le travail de sortie comprend d'abord un terme volumique isotrope $-\mu_e^\alpha$ (quelquefois appelé travail de sortie interne) qui représente un travail contre les forces osmotiques (on retire un électron d'un mélange), et un terme superficiel $-q\chi^\alpha$ qui pour un cristal dépend de l'orientation de la face considérée. Dans le cas d'une face atomiquement propre, la couche dipolaire provient de la rupture de la symétrie dans la distribution électronique autour des ions, elle présente en général son côté négatif vers l'extérieur (onde de DE BROGLIE évanescence). Quand il y a adsorption d'atomes étrangers, la couche dipolaire et donc le travail de sortie se modifient : pour n dipôles, de moment dipolaire $\pi\epsilon$, adsorbés par unité de surface, on a *

$$\Delta\chi = \frac{1}{\epsilon_0} n \pi\epsilon \quad (8)$$

ϕ augmente quand la couche dipolaire a son côté négatif dirigé vers l'extérieur (cas de l'oxygène), et diminue quand c'est le côté positif (cas du césium).

* La première application de cette formule pour interpréter la variation du travail de sortie semble due à BECKLER⁽⁸⁾ en 1929, GURLEY^(9,10) a indiqué comment une distribution discontinue d'atomes adsorbés pouvait modifier de façon homogène le travail de sortie de la face cristalline : des lignes de force entourent les charges, d'autres courent parallèlement à la surface, et le travail pour extraire un électron loin d'un adatome est le même qu'en son voisinage; ce qui compte, c'est le nombre de lignes de forces coupées une seule fois.

On peut donc définir le travail de sortie comme la différence, au signe près, entre le potentiel électrochimique de l'électron dans la phase α , et l'énergie électrostatique $-q \psi^\alpha$ de l'électron dans le vide juste au dehors⁽¹¹⁾. WIGNER et BARDEEN⁽¹²⁾ l'ont défini pour un métal, comme la différence d'énergie entre un réseau ayant un nombre égal d'ions et d'électrons, et le réseau ayant le même nombre d'ions, mais un électron en moins; cet électron étant retiré du niveau d'énergie le plus élevé du métal neutre (il s'agit donc du travail de sortie à 0°K) et placé au voisinage d'une surface plane du cristal, à une distance petite devant les dimensions du plan, mais grande devant les dimensions atomiques.

Entre son "point de sortie" du métal et environ $0,1 \mu$, l'électron doit travailler contre les forces images et c'est pourquoi le travail de sortie est quelquefois défini, d'une façon erronée, uniquement à partir des forces images. Examinons la définition donnée par RASOR⁽¹³⁾. L'énergie requise pour éloigner à l'infini un électron pris à une distance x_1 de la surface est

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{4x_1} = \frac{3,6 \cdot 10^{-10}}{x_1(m)} \text{ eV}$$

RASOR pose que le travail de sortie est égal à cette énergie quand x_1 est "la distance à laquelle l'électron ne voit plus son image, c'est-à-dire la distance à laquelle l'approximation de la surface plane tombe en défaut". Mais cette distance x_1 n'est pas connue et RASOR la déduit des valeurs expérimentales de ϕ ; il obtient en moyenne $x_1 = 0,6 R$, R étant le rayon atomique de l'élément considéré*. Cette définition apparaît donc spacieuse, car il s'agit en fait d'une définition implicite de x_1 . Elle s'inscrit dans la ligne générale des recherches faites pour relier le travail de sortie aux propriétés périodiques dans la classification (densité, poids atomique, volume atomique, chaleur de sublimation, énergie de réseau, potentiel d'électrode ... cf. par exemple⁽¹⁴⁾).

* Remarquons en outre qu'à 2000°K la longueur d'onde de DE BROGLIE d'un électron thermique est $16 \text{ \AA}$!

I.3. POTENTIEL CHIMIQUE DE L'ELECTRON ET NIVEAU DE FERMÍ.

Rappelons rapidement, en insistant sur le problème des énergies potentielles, la façon dont on établit le potentiel chimique des électrons. Le nombre de façons de placer $N_1, N_2 \dots N_j$ électrons sur des niveaux d'énergie $E_1, E_2 \dots E_j$ contenant $z_1, z_2 \dots z_j$ places, en maintenant le volume V et la température T constants peut se faire de

$$W = \prod_j \frac{z_j!}{N_j! (z_j - N_j)!} \quad (9)$$

façons différentes. L'état d'équilibre est l'état le plus probable obtenu pour W maximal, quand on fait varier les N_j (les z_j sont des constantes) avec les contraintes :

$$\sum N_j = N_e = C^0 \quad (10)$$

$$\sum N_j E_j = U_e = C^0 \quad (11)$$

On écrit que la fonction de HELMHOLTZ $A_e = U_e - TS_e = U_e - kT \log W$ doit être minimale ^(5,6), c'est-à-dire que $dA_e = 0$ pour toute variation dN_j satisfaisant à $\sum dN_j = dN_e = 0$. En utilisant la formule de STIRLING et la méthode du multiplicateur de LAGRANGE on doit avoir, quels que soient les dN_j :

$$\sum dN_j \left(E_j - kT \log \frac{z_j - N_j}{N_j} - \mu \right) = 0 \quad (12)$$

La parenthèse doit être nulle, d'où le degré d'occupation f_j des niveaux E_j qui permet le minimum de A_e :

$$f_j = \frac{N_j}{z_j} = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_j - \mu}{kT}}} \quad (13)$$

Seule y apparaît la différence d'énergie entre le niveau E_j et le niveau μ (niveau de FERMÍ).

La formule (12) peut se récrire sous la forme

$$dA_e - \mu dN_e = 0 \quad (14)$$

qui montre qu'à condition de prendre comme niveau zéro de référence, l'énergie d'un électron au repos à l'infini, μ s'identifie au potentiel chimique ou électrochimique de l'électron suivant qu'apparaît ou non dans A_e l'énergie potentielle électrique. Le premier cas (potentiel intérieur nul) signifie qu'on ne s'intéresse qu'aux propriétés volumiques et qu'on néglige les phénomènes superficiels; le niveau de FERMÍ sera alors dénommé. E_F .

Le calcul de N_j (densité d'états) est lié à la structure de bande, mais se simplifie aux énergies suffisamment élevées où l'occupation des niveaux est partielle et où les électrons sont supposés libres (bande de conduction d'un métal ou d'un semiconducteur, électrons libres d'un plasma). Dans ce calcul on prend habituellement comme énergie zéro l'énergie E_c d'un électron au fond de la bande de conduction; avec cette convention l'énergie $\mathcal{E} = E - E_c$ d'un électron dans ce puits de potentiel E_c est alors purement cinétique, et le niveau de FERMI

$$\zeta = E_F - E_c$$

est déterminé par la condition

$$\int_0^{\infty} n(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = n \quad (15)$$

où n est le nombre d'électrons par unité de volume dans la bande de conduction et

$$n(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = g_e \frac{Z(\mathcal{E})}{V} d\mathcal{E}$$

le nombre d'électrons par unité de volume ayant une énergie comprise entre $\mathcal{E}$ et $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$; $Z(\mathcal{E})$ se calcule en comptant le nombre de cellules (de volume $\frac{h^3}{8\pi^3}$) comprises dans l'élément de volume $4\pi p^2 dp dV$ de l'espace des phases. Suivant que n est petit ou grand devant la concentration de dégénérescence

$$\mathcal{N}_e = g_e \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (16)$$

le niveau de FERMI prend deux formes asymptotiques différentes.

Dans le cas non dégénéré ($n \ll \mathcal{N}_e$) il vient :

$$E_F = E_c + kT \log \frac{n}{\mathcal{N}_e} \quad (17)$$

C'est le potentiel chimique (2) d'un gaz parfait dans un puit de potentiel E_c . Cette formule montre que E_c peut être interprété comme un potentiel chimique standard μ_e° , et $\mathcal{N}_e$ comme une activité standard a_e° ⁽⁶⁾ (En électrochimie on prend $a_e^\circ = 1$ mole/litre = $6,023 \cdot 10^{20}$ cm⁻³, valeur donc peu différente de $\mathcal{N}_e$). $\mathcal{N}_e$ est encore appelé densité équivalente d'états dans la bande de conduction; en effet le nombre de façons de répartir les n électrons entre les niveaux de la bande de conduction est le même que le nombre de façons de répartir les n électrons sur le niveau E_c supposé contenir $\mathcal{N}_e$ places, soit

$$W = \frac{\mathcal{N}_e!}{n! (\mathcal{N}_e - n)!}$$

Avec $TS = kT \log W$ la fonction de HELMHOLTZ s'écrit :

$$A_e = n E_c + nkT \log \frac{n}{N_e}$$

et on retrouve le potentiel chimique (17). ζ étant négatif, le niveau de FERMÍ se trouve au dessous du niveau E_c (donc dans la bande interdite).

Dans le cas dégénéré ($n \gg N_e$) il vient l'expression approchée :

$$E_F = E_c + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (18)$$

et le niveau de FERMÍ se trouve placé dans la bande de conduction.

Ainsi $E_F = E_c + \zeta$ est le potentiel chimique d'un gaz d'électrons libres dans un puits de potentiel E_c , puits de potentiel par rapport à l'énergie d'un électron au repos à l'infini, et qui représente donc l'énergie de liaison des électrons de la bande de conduction. Dans un solide qui est un édifice stable, cette énergie de liaison est élevée, $|E_c| \gg kT$

Si la phase est inhomogène ou si plusieurs phases différentes sont en présence, la grandeur constante dans le système est le potentiel électrochimique W_F , somme du potentiel chimique et de l'énergie potentielle électrique. A l'intérieur de la phase α l'énergie potentielle électrique est $-qV^\alpha$ et on aura

$$W_F = E_F^\alpha - qV^\alpha$$

tandis qu'à la surface de la phase (hors de portée des forces images), l'énergie potentielle électrique est $-q\psi^\alpha$ et l'expression

$$W_F = -\phi^\alpha - q\psi^\alpha$$

montre que $-\phi^\alpha$ peut être considéré comme le potentiel chimique des électrons à la surface (15).

I.4. DIFFERENCES DE POTENTIEL DE VOLTA ET DE GALVANI.

L'équilibre thermodynamique entre deux phases α et β , non nécessairement en contact, se traduit, après choix d'un niveau de référence commun, par l'égalité des potentiels électrochimiques des constituants dans les deux phases, c'est-à-dire dans le cas des électrons par "l'horizontalité" du niveau de FERMÍ, et on a :

$$\mu_e^\alpha - \mu_e^\beta = q(V^\alpha - V^\beta) \quad (19)$$

$$\phi^\alpha - \phi^\beta = -q(\psi^\alpha - \psi^\beta) \quad (20)$$

Par définition la différence des potentiels intérieurs $V^\alpha - V^\beta$ est la d.d.p. de GALVANI (qui n'est en général pas mesurable), et la différence des potentiels extérieurs $\psi^\alpha - \psi^\beta$ la d.d.p. de VOLTA ou de contact* (dont il existe de très nombreuses méthodes de mesure^(3,16,17)). La première ne dépend que de la nature des phases considérées, tandis qu'une d.d.p. de VOLTA ne peut être définie qu'entre deux faces cristallines, et encore faut-il que ces faces ne soient pas trop proches l'une de l'autre pour qu'on puisse leur attribuer un potentiel extérieur (d'ailleurs, pour de forts rapprochements, le champ électrique est élevé et les couches dipolaires se modifient, ainsi que les travaux de sortie).

Cette d.d.p. de VOLTA apparaît donc également entre des faces cristallines différentes d'un même conducteur polycristallin qui n'est donc pas équipotentiel du point de vue du potentiel extérieur (les d.d.p. usuellement utilisées dans les circuits quand on ne tient pas compte de la nature des matériaux sont les d.d.p. électrochimiques, c'est-à-dire les différences de niveau de FERMI). En particulier un conducteur peut être macroscopiquement neutre, chacune des faces cristallines qu'il expose n'en possède pas moins une charge superficielle origine du potentiel extérieur.

On peut donner une analogie mécanique des d.d.p. de GALVANI et de VOLTA⁽¹⁹⁾ mettant en évidence le fait que le travail de sortie est essentiellement un travail contre les forces osmotiques. Considérons une solution contenant un soluté j non volatil et en équilibre thermodynamique avec la vapeur saturante (supposée monoatomique) du solvant i . Dans cette vapeur la somme du potentiel chimique et de l'énergie potentielle :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^g(z) + M_i g z \quad (21)$$

* Ce terme est particulièrement mal choisi puisqu'il s'agit d'une d.d.p. entre deux faces cristallines qui précisément ne sont pas en contact. Le contact en un autre endroit ne sert qu'à établir rapidement l'équilibre.

On indique quelquefois (par ex.⁽¹⁸⁾ p. 844) qu'à l'équilibre thermodynamique les niveaux de FERMI ne sont pas rigoureusement égaux et que l'écart résiduel correspond à la d.d.p. de PELLIER, d.d.p. qui s'ajoute à $\phi^\alpha - \phi^\beta$. Cela est incorrect; quand les températures sont les mêmes, la d.d.p. de VOLTA est rigoureusement égale à $\phi^\alpha - \phi^\beta$ (11).

(potentiel "piezochimique") reste constante, et comme $\mu_i^g(z)$ est donné par (2), la concentration $n_i(z)$ varie avec l'altitude selon la loi de BOLTZMANN. A la surface du liquide $-\mu_i^g(z_\alpha) = -\mu_i^\alpha(z_\alpha) = \phi^\alpha$ est le travail nécessaire pour amener dans la phase vapeur, au voisinage immédiat de la surface, une molécule du solvant i prise dans le liquide (on néglige pour l'instant les phénomènes superficiels). Juste au dessus de la solution α la concentration dans la vapeur est donc :

$$n_{is}^\alpha = p_i g_i \left(\frac{2\pi M_i kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\phi^\alpha}{kT}} \quad (22)$$

Plaçons maintenant au voisinage de α (figure 3a) une deuxième solution contenant le même solvant i , mais de pression osmotique plus faible, obtenue par exemple en rajoutant du solvant : on fait croître ainsi le potentiel chimique μ_i et donc diminuer le travail de sortie : $\phi^\beta < \phi^\alpha$ et $n_{is}^\beta > n_{is}^\alpha$. La pression de vapeur saturante du solvant est donc plus élevée pour la solution diluée (on retrouve la loi de RAOULT), et le système n'est pas en équilibre thermodynamique, en particulier la pression de vapeur n'est pas la même dans un même plan horizontal. De la vapeur passe donc de la surface β à celle de α où elle se condense. On peut dire que α se charge positivement (de solvant), β négativement. Au bout d'un certain temps l'équilibre est atteint et les niveaux des liquides sont $h^\alpha > 0$ et $h^\beta < 0$ (fig. 3b).

Le potentiel chimique μ_{is}^β du solvant liquide au voisinage de la surface peut s'écrire :

$$\mu_i^\beta = \mu_i^{L\beta} + kT \log x_i^\beta$$

Si on suppose les réservoirs suffisamment grands, x_i^β n'a pas varié en première approximation; d'autre part on peut négliger la variation du potentiel chimique causée par la tranche de vapeur h^β supplémentaire, les potentiels chimiques des liquides étant peu sensibles aux variations de pression, ainsi les travaux de sortie ϕ^α et ϕ^β sont restés à peu près constants, et c'est la variation d'altitude $h^\alpha - h^\beta$ qui permet le raccordement des deux atmosphères et l'égalité des potentiels piezochimiques. La différence des travaux de sortie

$$\phi^\alpha - \phi^\beta = (h^\alpha - h^\beta) M g \quad (23)$$

se traduit donc par la différence des pressions extérieures (différence de pression "de VOLTA").

14.

Par contre au sein de la solution α la dénivellation h conduit cette fois à une surpression importante $\Delta w = w^\alpha - w^\beta$ (différence de pressions intérieures ou différence de pression "de GALVANI") qui permet de compenser la différence, sur un même plan horizontal, des potentiels chimiques du solvant dans les deux solutions.

L'équilibre peut être beaucoup plus rapidement atteint en mettant en contact les deux solutions par une cloison hémipernéable au solvant β : du solvant passe alors rapidement de β à α , la différence de pression mesurée dans la vapeur au niveau des liquides et provoquée par la dénivellation, pourrait être appelée d.d.p. de "contact".

On pourrait d'ailleurs réaliser l'équilibre des deux vapeurs sans introduire de dénivellation, en comprimant le liquide α (c'est l'autre définition de la pression osmotique, pression w qu'on doit appliquer à la solution pour élever la tension de vapeur du solvant contenant un corps dissous à celle du solvant pur). On reconnaît là la méthode de KELVIN de mesure des d.d.p. de VOLTA, mais il faut prendre garde que l'analogie de la tension E fournie par la pile n'est pas la surpression hydrostatique Δw , mais la surpression atmosphérique exercée par une tranche de vapeur égale à la hauteur de la colonne de solution correspondant à Δw .

On pourrait multiplier les exemples, mais en admettant toujours que les pressions extérieures tout comme, d'une façon analogue, les potentiels extérieurs sont les seules pressions mesurables. Pour prendre un exemple, une différence de pressions intérieures (différence de pression osmotique) de 1 kg/cm^2 est aisément réalisable et correspond à une colonne de 10 m d'eau, mais ce qu'on mesure est la d.d.p. extérieure de $0,8 \text{ g/cm}^2$, due à la colonne de vapeur de 10 m de hauteur et dont l'action sur le potentiel chimique du liquide peut être considérée comme négligeable. Ainsi, par convention, on ne dira pas que la d.d.p. "de VOLTA" est de $0,8 \text{ g/cm}^2$ et la d.d.p. "de GALVANI" de 1 kg/cm^2 , mais qu'elles sont égales et valent $0,8 \text{ g/cm}^2$, seule valeur accessible à l'expérience. Elles sont égales car on a négligé la tension superficielle.

En fait ce qui est en équilibre avec la vapeur, c'est la couche superficielle qui joue le rôle de cloison hémiperméable et qui est soumise à des conditions particulières. Les concentrations n'y sont pas les mêmes que dans le corps de la solution : il y a enrichissement en soluté (adsorption positive) si le soluté abaisse la tension superficielle, appauvrissement (adsorption négative) s'il l'élève. La couche superficielle peut être également modifiée par adsorption de film insoluble. Si on ne veut pas faire l'étude détaillée de la tension superficielle, on écrira phénoménologiquement le potentiel chimique du solvant de cette couche sous la forme :

$$-\phi^\alpha = \mu_i^\alpha + Mq\chi^\alpha \quad (24)$$

et la d.d.p "de VOLTA" (23) ne sera plus égale à $\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta$ (évalué dans la vapeur) car $\chi^\alpha \neq \chi^\beta$, mais on aura

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = Mq(V^\beta - V^\alpha) \quad (25)$$

avec

$$V^\alpha = h^\alpha + \chi^\alpha \quad (26)$$

Tracée en coordonnées semi-logarithmiques, la pression présenterait un palier au voisinage de la surface comme dans la figure 2b, définissant la pression de vapeur saturante, en ce point le potentiel chimique $\mu_i^g(A)$ dans la vapeur est égal à celui $-\phi$ dans la couche superficielle. Il n'y a pas lieu de se préoccuper en thermodynamique des distances inférieures à 100 Å de la surface, distance à laquelle les molécules commencent à être attirées par des forces capillaires (de VAN DER WAALS), comme les électrons par les forces images. En effet cette attraction est une manifestation de la tension superficielle dont on a déjà tenu compte dans $Mq\chi$

Bien que cette analogie soit grossière (on a ~~négligé~~ les effets croisés : il existe aussi des différences de potentiel électrique de VOLTA et de GALVANI entre les solutions), elle permet de mieux comprendre le concept de travail de sortie et les relations entre potentiel intérieur, extérieur, de surface, les forces images et la tension superficielle.

I.5. LE CONTACT METAL-GAZ ELECTRONIQUE A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.

Considérons une enceinte métallique contenant un gaz d'électrons en équilibre thermodynamique avec les parois. Ce gaz d'électrons étant un gaz parfait (sans énergie de liaison, $E_c = 0$), non dégénéré, sa concentration n_e est fonction du potentiel chimique μ_e^g (1) ou (16), mais n'est pas constante dans l'enceinte car il règne une charge d'espace* (cf. Annexe I où nous donnons des courbes universelles de distribution de concentration et de potentiel dans les charges d'espace); d'après (3) la concentration varie suivant la loi de BOLTZMANN. Au voisinage de la surface le potentiel extérieur ψ^m du métal est égal au potentiel intérieur V_s du gaz en ce point (cf. diagramme des énergies potentielles, figure 4); la constance du potentiel électrochimique $\bar{\mu}_e$ exige alors l'égalité des potentiels chimiques μ_{es}^g des électrons du gaz et $-\phi$ des électrons de la surface du métal; la concentration au voisinage de la surface est donc :

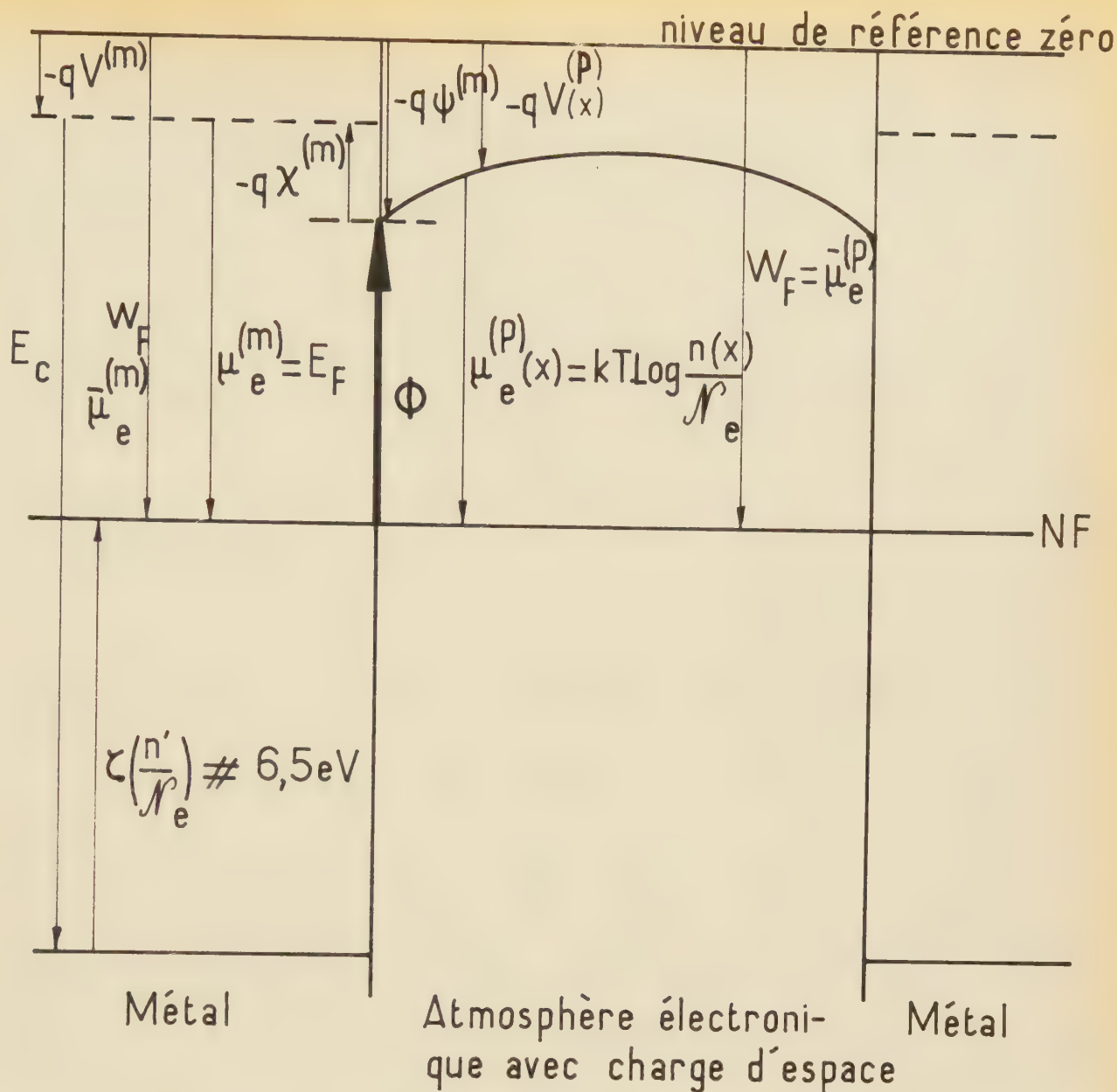
$$n_s = q_e \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\phi}{kT}} \quad (27)$$

Le nombre d'électrons qui, par unité de temps, frappent l'unité d'aire de paroi est $v_s = \frac{n_s \bar{v}}{4} = n_s \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$ et est égal au flux émis par le métal. D'où la densité de courant :

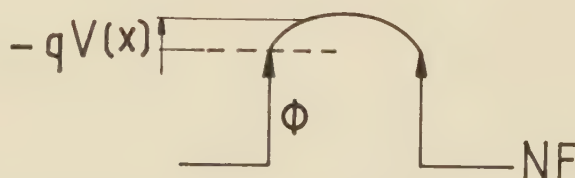
$$j_s = q \frac{4\pi m k^2 T^2}{h^3} e^{-\frac{\phi}{kT}} \quad (28)$$

émise par un métal à l'équilibre thermodynamique (loi de RICHARDSON - DUSHMAN).

* On peut dire que les électrons, en quittant le métal, ont laissé sur des parois intérieures une charge positive qui attire les électrons du gaz au voisinage de la paroi et provoque une charge d'espace. L'application d'un potentiel extérieur au métal ne modifiera que la charge superficielle de son contour extérieur et non la charge des parois internes qui seule permet la neutralité électrique à l'intérieur du métal.



En supposant le métal au potentiel électrostatique $\psi=0$, on a la représentation simplifiée



ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE ENTRE UNE ATMOSPHÈRE ÉLECTRONIQUE (avec charge d'espace) ET UNE ENCEINTE MÉTALLIQUE (tungstène)

FIG. 4

L'extraction réversible d'un électron du métal, à température et pression constante s'accompagne d'une chaleur latente d'évaporation (et d'une charge du métal)

$$L_e = T (\bar{S}_e^g - \bar{S}_e^m) \quad (29)$$

En effet, bien que les potentiels chimiques μ_{es}^g des électrons du gaz et $-\phi$ des électrons de la surface du métal :

$$-\phi = E_c + \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} - q\chi \quad (30)$$

soient égaux, leur variation avec la température et donc les entropies moléculaires partielles sont différentes

$$T \bar{S}_e^g = -T \left(\frac{\partial \mu_{es}^g}{\partial T} \right)_{P, N_e} = -\mu_{es}^g + \frac{5}{2} kT = \phi + \frac{5}{2} kT \quad (31)$$

Quant à la variation de ϕ avec la température, elle est complexe⁽¹¹⁾, et nous écrirons simplement

$$T \bar{S}_e^m = T \frac{d\phi}{dT}$$

d'où :

$$L_e = \phi - T \frac{d\phi}{dT} + \frac{5}{2} kT \quad (32)$$

On vérifie aisément que L_e est lié à la pression partielle $P_e = n_s kT$ par la formule de CLAPEYRON

$$\frac{d \log P_e}{dT} = \frac{L_e}{kT^2} \quad (33)$$

Chapitre II

LE PLASMA THERMIQUE DE CESTUM

-:-:-

II.1. APPROXIMATION DES GAZ PARFAITS.

II.1.1. Potentiels chimiques des constituants.

Soit un gaz monoatomique ionisé (l'énergie d'ionisation étant E_i) contenu dans un volume V où le potentiel intérieur V n'est pas nécessairement constant, et comprenant N_0 neutres supposés dans l'état fondamental, N_e électrons et N_i ions monovalents, considérés comme des gaz parfaits, à l'équilibre thermodynamique à la température T et obéissant à la statistique de MAXWELL - BOLTZMANN. On néglige les états excités et les interactions électrostatiques des particules chargées entre elles.

Dans ces conditions, nous pouvons utiliser pour chacun des constituants du plasma le potentiel chimique des gaz parfaits; cependant il faut remarquer que par rapport aux électrons et aux ions, les neutres ont une énergie potentielle $-E_i$ de telle sorte que l'énergie interne d'un neutre est $U_0 = \frac{3}{2} kT - E_i$

Les potentiels chimiques des électrons, ions et neutres s'écrivent :

$$\mu_e = kT \log \frac{n_e h^3}{g_e (2\pi m kT)^{3/2}} \quad (34)$$

$$\mu_i = kT \log \frac{n_i h^3}{g_i (2\pi M kT)^{3/2}} \quad (35)$$

$$\mu_0 = kT \log \frac{n_0 h^3}{g_0 (2\pi M kT)^{3/2}} - E_i \quad (36)$$

Où n_e, n_i, n_o sont les concentrations respectives des électrons, ions et neutres,

M la masse de l'atome (ou de l'ion), g_e, g_i, g_o les poids statistiques électro-
niques ($g_e = 2$, et dans le cas du césium* : $g_i = 1$, $g_o = 2$), et ρ le poids statis-
tique nucléaire, ($\rho = 8$ dans le cas du césium). Rappelons que μ_e, μ_i, μ_o
sont des grandeurs négatives.

Dans le cas où il existe dans le plasma un potentiel intérieur V va-
riable (ex. dans les gaines) ce sont les potentiels électrochimiques des particules
chargées

$$\bar{\mu}_e = \mu_e - qV \quad (37)$$

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + qV \quad (38)$$

qui sont constants dans tout le système, ce qui se traduit par une variation des
concentrations en fonction de V (formule barométrique de BOLTZMANN). En deux
points 1 et 2 on a donc $\frac{n_e(1)}{n_e(2)} = \frac{n_i(2)}{n_i(1)}$; ainsi les concentrations ioniques
et électroniques $+n_s$ et $-n_s$ très près de la surface d'un métal sont liées à la
concentration n_p au sein du plasma ($n_p = +n_p = -n_p$) par la relation :

$$\boxed{+n_s \cdot -n_s = n_p^2} \quad (39)$$

Pour les neutres, on conclut⁽²¹⁾ qu'à l'équilibre thermodynamique leur concentra-
tion est la même en tout point du plasma.**

* On ne tient compte que des niveaux fondamentaux des ions et des neutres car aux
températures envisagées ici, la contribution des niveaux excités est négligeable
(surtout pour les ions). En effet quand on effectue le calcul complet⁽²⁰⁾ on
obtient à 2000°K : $g_i = 1,000$ et $g_o = 2,002$.

** En réalité du fait de leur polarisabilité les atomes neutres sont toujours un peu
attirés vers les régions où règne un champ électrique élevé⁽²²⁾ : Si α est la
polarisabilité de l'atome, la concentration en un point où le champ électrique
est E est donnée par

$$\boxed{\frac{n_o(E)}{n_o} = e^{\frac{\alpha E^2}{2kT}}} \quad (40)$$

Comme nous le verrons plus loin, ce phénomène à rapprocher de l'électrostriction,
est négligeable.

II.1.2. Loi de SAHA (1920)

Dans le mélange, les N_e électrons, N_i ions, N_o neutres "réagissent" entre eux suivant la réaction équilibrée (d'oxydo-réduction)



et toute évolution naturelle du mélange à P et T constants doit faire diminuer la fonction de GIBBS :

$$dG = (\bar{\mu}_e + \bar{\mu}_i - \mu_o) dN_e \leq 0$$

car $dN_e = dN_i = -dN_o$

Si $\bar{\mu}_e + \bar{\mu}_i - \mu_o > 0$ $dN_e < 0$ il y a recombinaison

Si $\bar{\mu}_e + \bar{\mu}_i - \mu_o < 0$ $dN_e > 0$ il y a dissociation

A l'équilibre thermodynamique $dG = 0$, le nombre de recombinaisons est égal au nombre de dissociations et la fonction est stationnaire pour de petites variations dN_e . On a donc :

$$\boxed{\bar{\mu}_e + \bar{\mu}_i = \mu_o} \quad (41)$$

soit :

$$\boxed{\frac{n_e \cdot n_i}{n_o} = \frac{g_e g_i}{g_o} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}} \quad (42)$$

qui est la loi de SAHA. C'est une loi d'action de masse

$$\frac{n_e n_i}{n_o} = K_c(T)$$

qui n'implique donc nullement $n_e = n_i$

Elle peut encore s'écrire à l'aide des pressions partielles P_e, P_i, P_o sous la forme

$$\boxed{\frac{P_e \cdot P_i}{P_o} = K_p(T)} \quad (43)$$

avec

$$K_p(T) = kT K_c(T)$$

homogène à une pression.

II.1.3. Degré d'ionisation du plasma.

En utilisant les relations (35), (36) et (41), le degré d'ionisation

$$\beta = \frac{n_i}{n_i + n_o}$$

peut se mettre sous la forme

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{g_o}{g_i} e^{\frac{u_o + E_i}{kT}}} \quad (44)$$

que nous retrouverons directement par la statistique de FERMI-DIRAC généralisée (cf. annexe 4). Mais on peut aussi introduire la pression totale du plasma

$P = P_e + P_i + P_o$; il vient alors :

$$\beta^2 = \frac{K_p}{K_p + P} \quad (45)$$

Cette dernière relation montre que le degré d'ionisation augmente quand, à température constante, la pression diminue. Il est négligeable quand $P \gg K_p$ et est voisin de 1 quand $P \ll K_p$. Il s'agit là du principe de LE CHATELIER : une diminution de pression déplace les proportions d'équilibre de façon à entraîner une augmentation du nombre de particules, ce qui tend à freiner la diminution de pression.*

De la même façon, une augmentation de la température provoque une modification de l'équilibre qui s'accompagne d'une absorption de chaleur de façon à s'opposer à la variation de température : l'ionisation augmente donc.

* Inversement, une augmentation de pression provoque une rétrogradation de l'ionisation qui tend à freiner l'augmentation de pression. Mais il est remarquable qu'aux pressions élevées un autre mécanisme vienne accélérer ce processus : les atomes de césium se condensent pour former des molécules Cs_2 , qui s'ionisent (cf. annexe 3). Si toutes les molécules étaient ionisées, le bilan de pression serait nul ; mais comme l'ionisation est partielle, la mise en jeu de ce mécanisme conduit, tout en élevant la concentration électronique, à une diminution de pression conformément au principe de LE CHATELIER.

22.

Cette absorption de chaleur lors de l'ionisation à pression constante est pour un atome :

$$Q_p = [\Delta H] = (U + PV)_{Ca^+} + (U + PV)_e - (U + PV)_{Ca}$$

$$Q_p = E_i + \frac{5}{2} kT \quad (46)$$

et on vérifie la formule de VAN'T HOFF

$$\frac{d}{dT} \text{Log } K_p = \frac{Q_p}{kT^2} \quad (47)$$

La chaleur d'ionisation à volume constant aurait été $Q_v = [\Delta U]$

soit :

$$Q_v = E_i + \frac{3}{2} kT \quad (48)$$

liée à K_c par la formule de VAN'T HOFF :

$$\frac{d}{dT} \text{Log } K_c = \frac{Q_v}{kT^2} \quad (49)$$

II.1.4. Cas du césium.

On a représenté les constantes d'équilibre

$$K_c(T) = 2,41 \cdot 10^{15} T^{3/2} e^{-\frac{45124}{T}} \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (50)$$

$$K_p(T) = 2,5 \cdot 10^{-4} T^{5/2} e^{-\frac{45124}{T}} \quad (\text{torr}) \quad (51)$$

en fonction de T sur la figure 5.

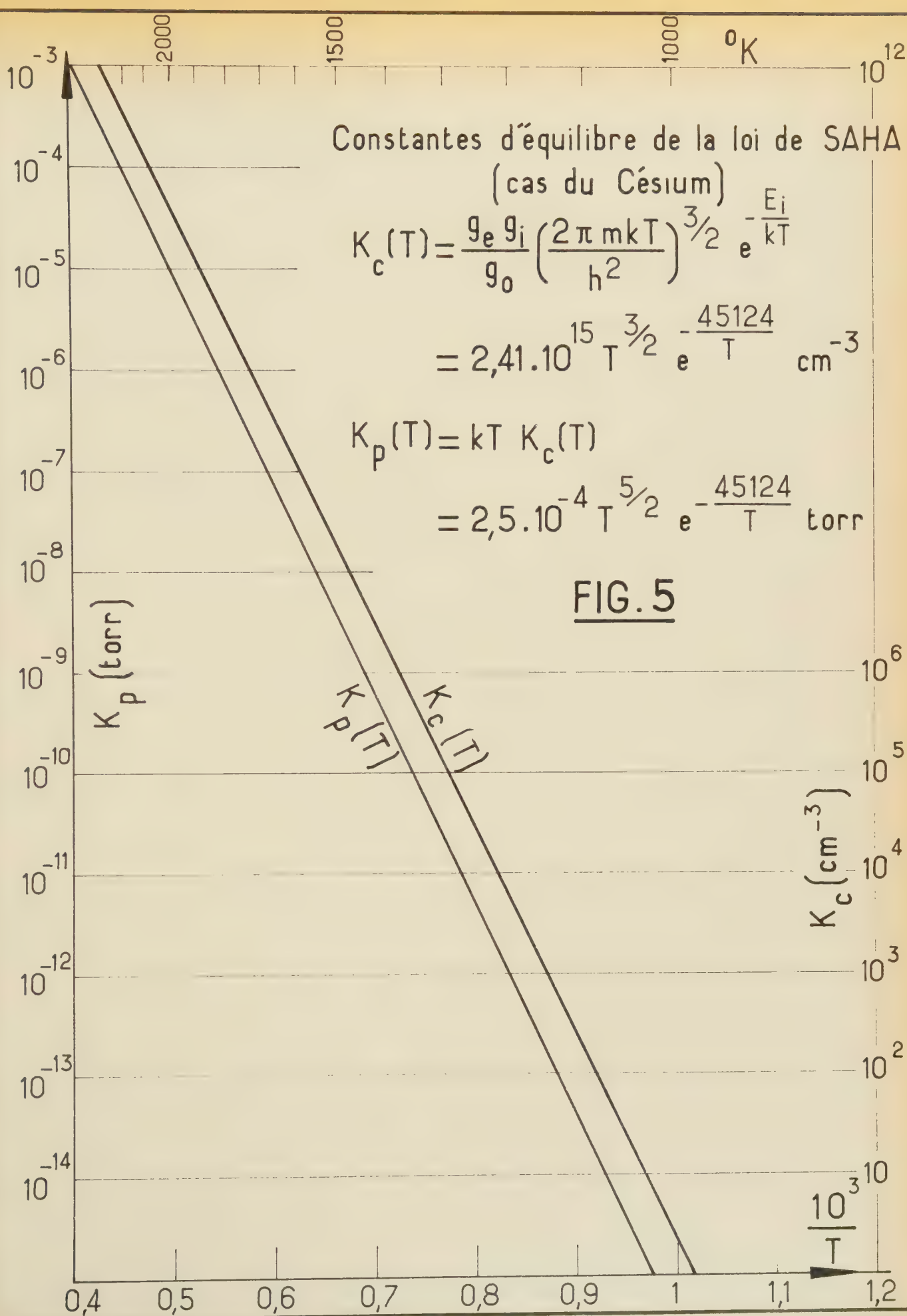
On en déduit le degré d'ionisation β en fonction de T et P (figure 6).

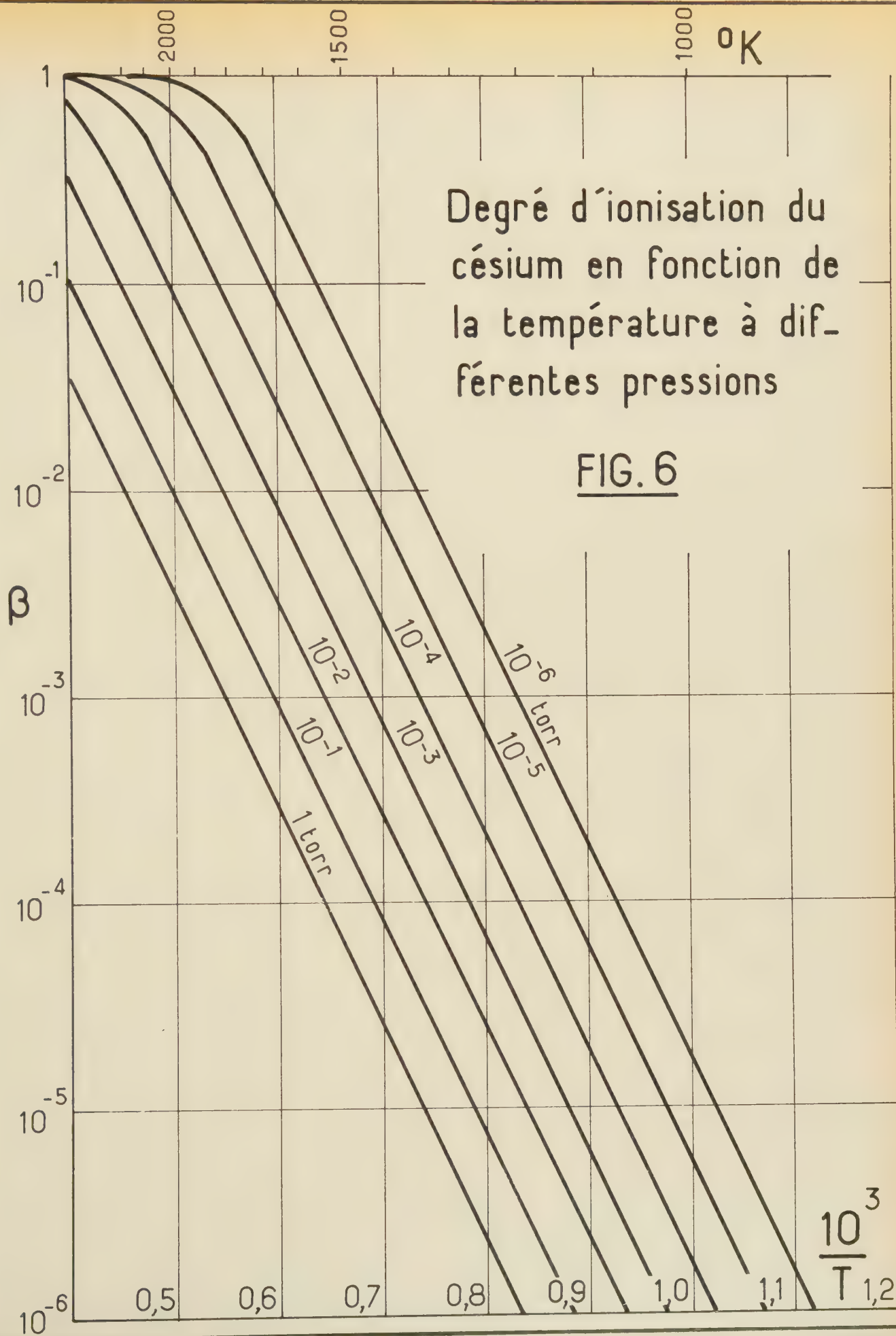
En introduisant n_g , la concentration du gaz avant ionisation :

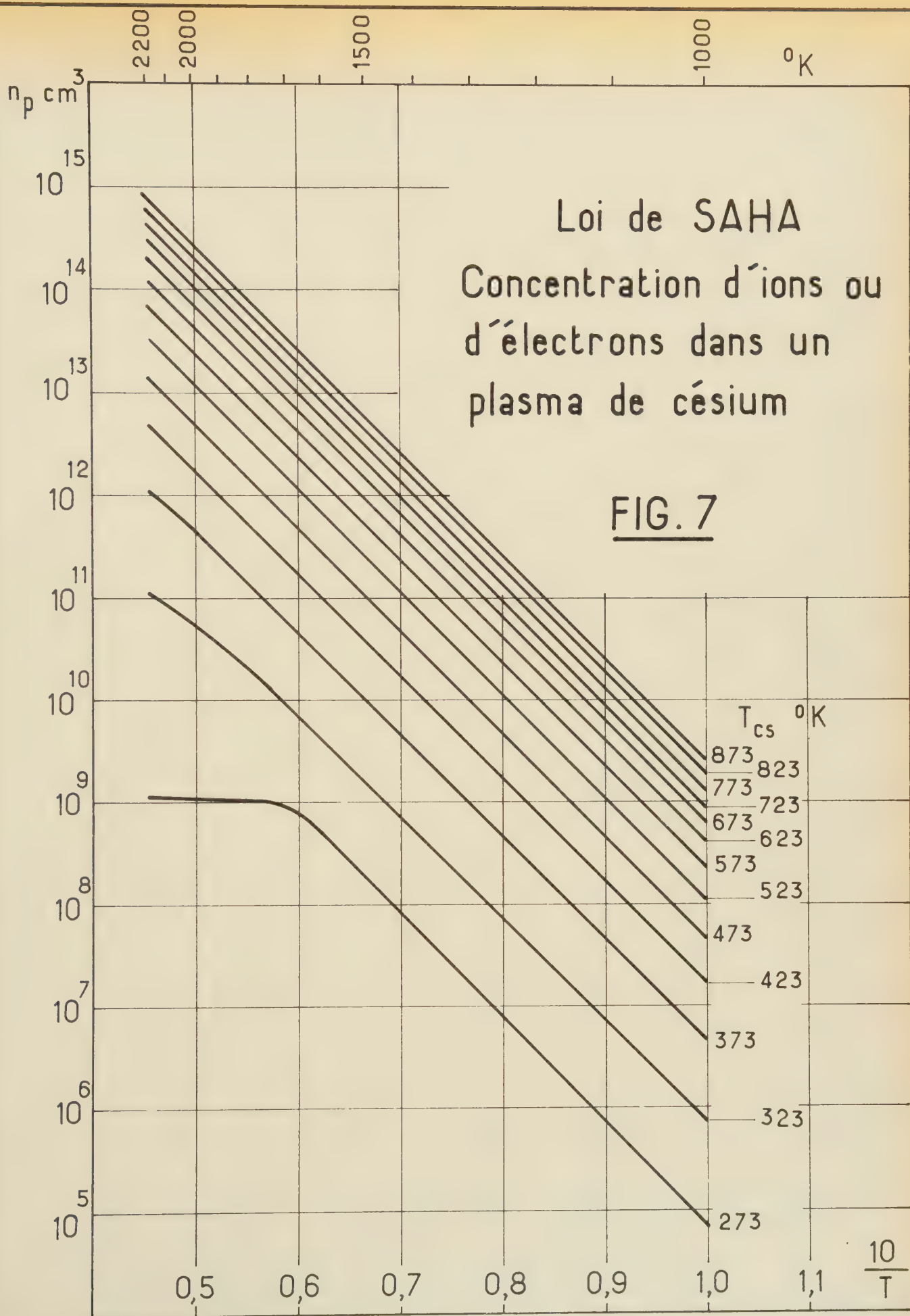
$$n_g = n_a \sqrt{\frac{T_{ca}}{T}} \quad (52)$$

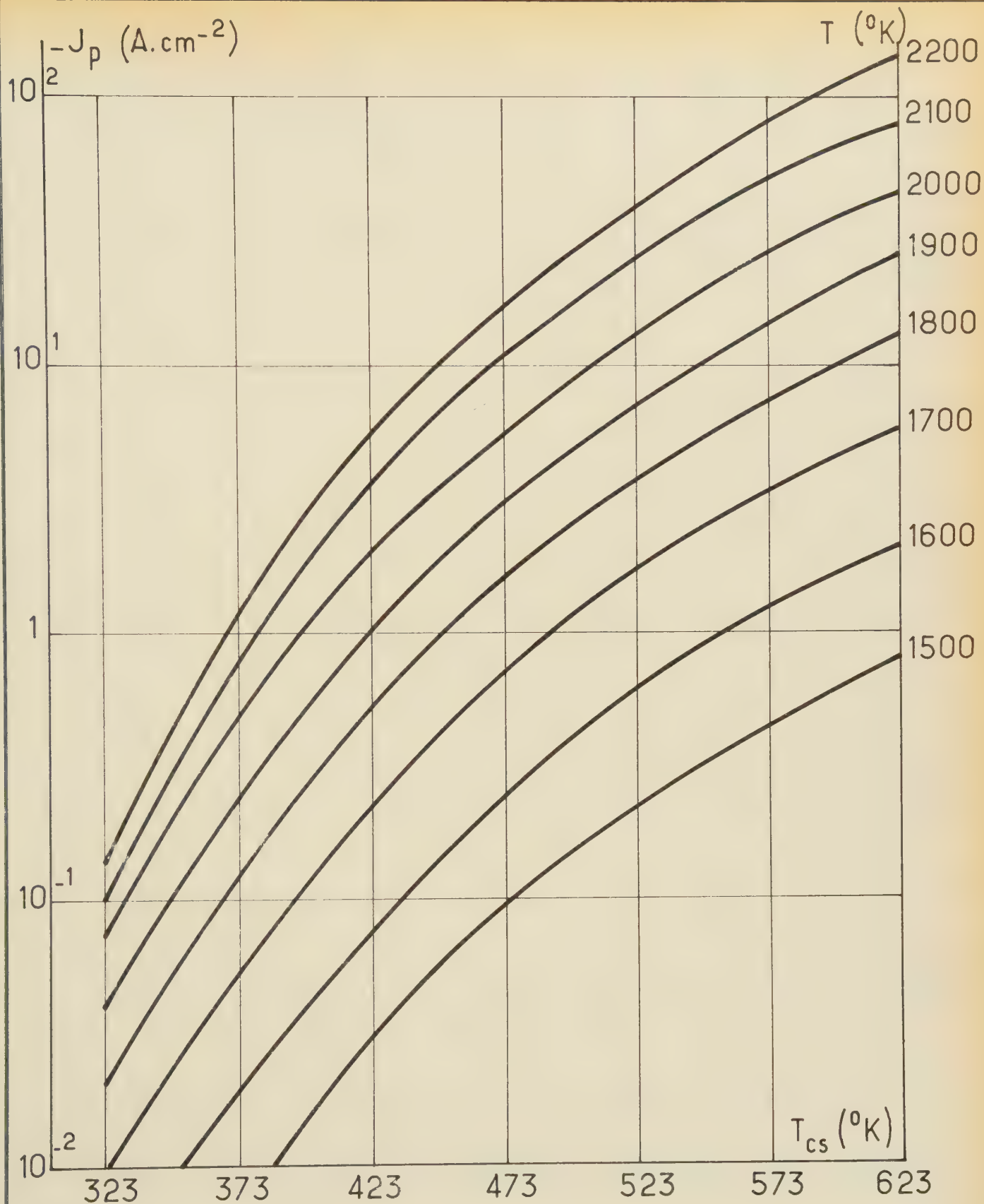
(cf. pression thermomoléculaire, annexe 2), la loi de SAHA s'écrit :

$$\frac{n_p^2}{(1-\beta)n_g} = K_c(T)$$



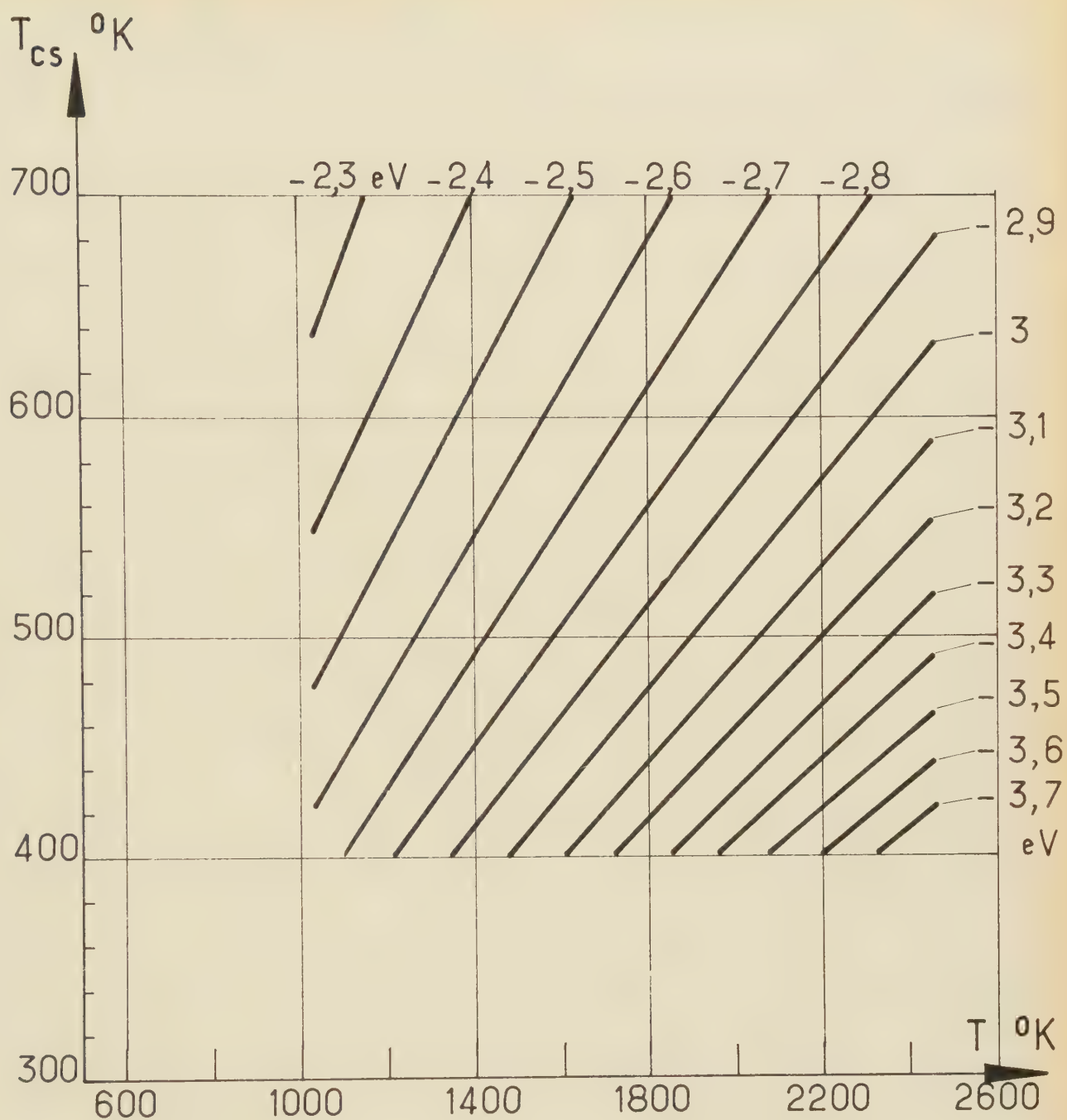






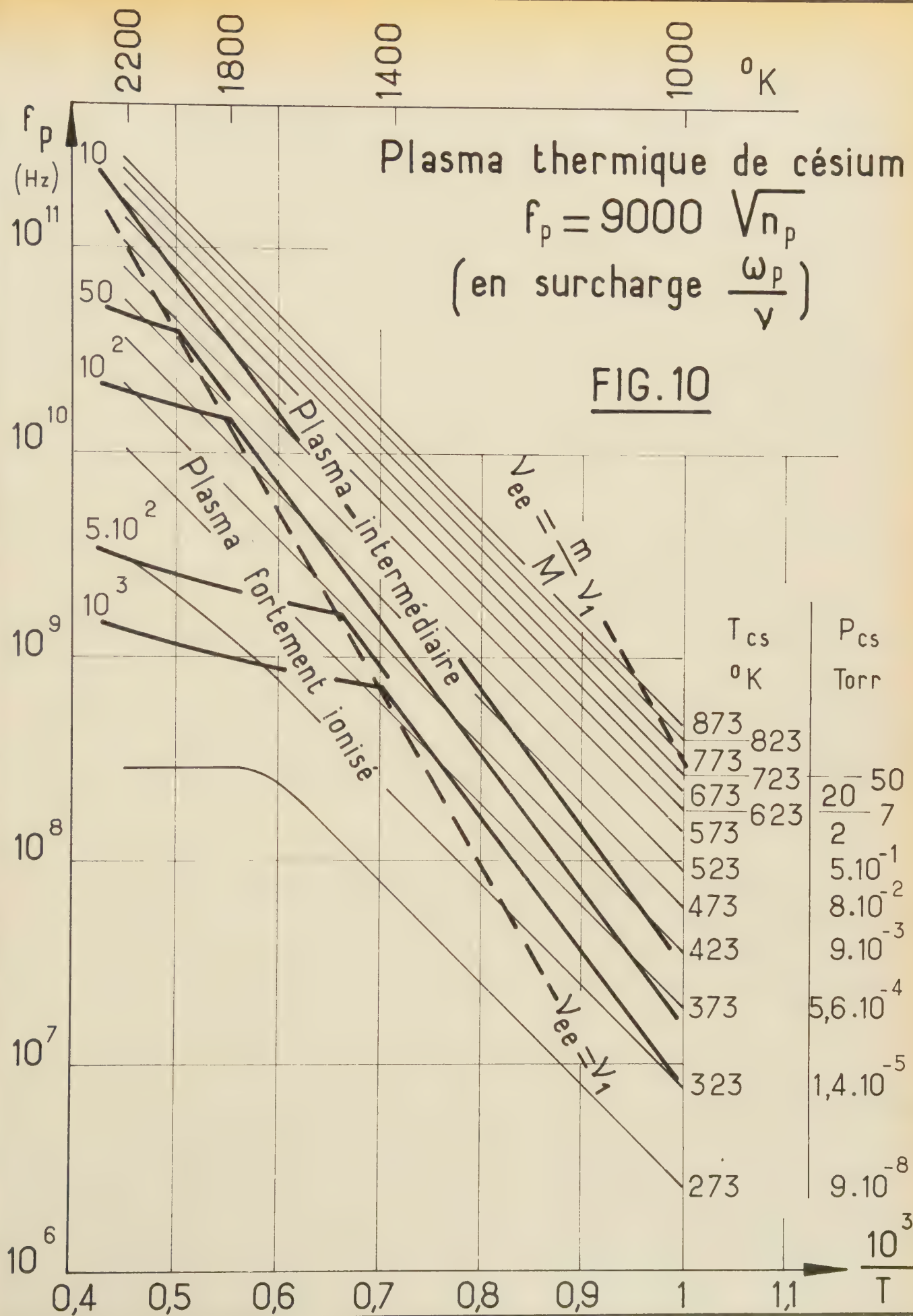
Loi de SAHA - Densité de courant aléatoire
d'électrons dans un plasma de césium

FIG. 8



Potentiel chimique (en eV) des électrons
dans un plasma de césium considéré comme
un mélange de gaz parfaits

FIG. 9



La formule empirique donnée par NOTTINGHAM⁽²³⁾⁽²⁴⁾

$$n_{ca} = 2,37 \cdot 10^{33} T_{ca}^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{2910}{T_{ca}}} \quad (m^{-3}) \quad (53)$$

permet de représenter n_p en fonction de T et T_{ca} sur la figure 7. β est en général négligeable sauf à T élevé, et bas T_{ca} comme on peut le voir sur la figure.

Connaissant la concentration d'ions et d'électrons dans le plasma, on en déduit la densité de flux aléatoire $\dot{n}_p = q \frac{n_p \bar{v}}{4}$ d'électrons qui y circule (fig. 8). La densité de flux aléatoire $\dot{n}_p$ est évidemment plus petite d'un facteur $\left(\frac{M}{m}\right)^{1/2} = 500$, rapport des vitesses thermiques.

Le potentiel chimique des électrons s'écrit numériquement en eV avec n_p en cm^{-3})

$$\mu_e = -1,98 \cdot 10^{-4} T \left[15,68 - \frac{3}{2} \log T - \log n_p \right]$$

et est représenté sur la figure 9 en fonction de T et T_{ca} , en négligeant β .

Le plasma étant à une température relativement basse, les collisions électron-ion peuvent devenir prépondérantes même pour de faibles degrés d'ionisation. Nous avons calculé les fréquences de collision électron-atome et électron-ion :

$$\begin{aligned} \nu_i &= n_o < \sigma_i w_e > \\ \nu_{ei} &= \nu_{ee} = 4\pi n_p \bar{w}_e \bar{p}_o \log \Lambda \end{aligned}$$

où σ_i est la section efficace de transfert de quantité de mouvement, $\bar{w}_e$ la vitesse moyenne de l'électron, $\bar{p}_o$ le paramètre d'impact critique moyen, et $\log \Lambda$ le logarithme coulombien. On a fait le produit $\sigma_i w_e$ pour différentes vitesses thermiques $\bar{w}_e = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$, les valeurs de σ_i en fonction de l'énergie étant tirées de⁽²⁵⁾.

Nous avons porté les courbes $\frac{\omega_p}{v} = C^{\frac{1}{2}}$ en surcharge sur l'abaque donnant la fréquence plasma f_p en fonction de T et T_{ca} . En effet dans le cas d'une interaction faisceau plasma le gain maximal est au voisinage de f_p et proportionnel à $\frac{\omega_p}{v}$; la figure 10 est alors directement utilisable. On constate que les collisions électron-ion deviennent prépondérantes dès que le degré d'ionisation

dépasse 1 %. Les droites $v_{ee} = v_i$ et $v_{ee} = \frac{m}{M} v_i$ permettent de donner une classification du plasma conformément à (25)

$$\begin{array}{ll} v_i \ll v_{ee} & \text{plasma fortement ionisé} \\ \frac{m}{M} v_i \ll v_{ee} \ll v_i & \text{plasma intermédiaire} \\ v_{ee} \ll \frac{m}{M} v_i & \text{plasma faiblement ionisé} \end{array}$$

D'autre part il s'agit toujours d'un plasma cinétique puisque $\frac{\omega_p}{v_{ee}} \gg 1$

II.2. ROLE DES CORRELATIONS. THEORIE DE DEBYE-HUCKEL.

Quand les concentrations augmentent, des écarts à la loi des gaz parfaits se manifestent, principalement dus aux interactions électrostatiques entre particules chargées; on peut toutefois conserver les mêmes formes pour les expressions des potentiels chimiques et des constantes d'équilibre à condition d'y remplacer les pressions partielles P_j et les fractions molaires $(x_j = \frac{n_j}{\sum n_j} = \frac{P_j}{P})$ par les fugacités p_j^* et les activités a_j , les rapports

$$\frac{p_j^*}{P_j} = \frac{a_j}{x_j} = \gamma_j$$

tendant vers 1 quand P_j et x_j tendent vers zéro à T constant (c'est-à-dire que $p_j^* = P_j$ et $a_j = x_j$ pour un gaz parfait). Les γ_j sont les coefficients d'activité et leur détermination présente évidemment la même difficulté que la recherche d'une équation d'état. La constante K_p de la loi d'action de masse doit ainsi se rapporter aux fugacités

$$\frac{p_e^* \cdot p_i^*}{p_o^*} = K_p(T)$$

mais si l'on tient à conserver les pressions partielles ou les concentrations, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \frac{p_e \cdot p_i}{P_o} &= K_p \frac{\gamma_o}{\gamma_e \gamma_i} \\ \frac{n_e n_i}{n_o} &= K_c \frac{\gamma_o}{\gamma_e \gamma_i} \end{aligned}$$

le terme correctif peut s'interpréter comme un abaissement de l'énergie d'ionisation. Pour les potentiels chimiques, l'écart au comportement idéal se traduit dans les formules (34)(35)(36) par des termes supplémentaires en $kT \log \gamma_j$. La théorie de DEBYE-HUCKEL permet de calculer ces termes. (10,26,27,28)

Le potentiel créé à une distance r par un ion du plasma est

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r} e^{-\frac{r}{\lambda_D}} \quad (54)$$

où λ_D est la longueur de DEBYE

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T}{2 n_p q^2} \right)^{1/2} \quad (55)$$

On peut alors calculer l'énergie d'interaction électrique : c'est la demi-somme étendue à toutes les particules du produit de chaque charge par le potentiel créé en son endroit par les autres charges :

$$U_c = \frac{1}{2} \sum N_a q_a \varphi_a$$

c'est-à-dire ici puisque $N_e q_e \varphi_e = N_i q_i \varphi_i$

$$U_c = N_p q \varphi_a$$

Il faut donc calculer φ_a le potentiel à l'endroit de l'ion central, potentiel créé par toutes les autres charges. On développe en série φ au voisinage immédiat de cet ion ($r \ll \lambda_D$) en négligeant les termes qui s'annulent avec r

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{\lambda_D}$$

Le premier terme n'est autre que le potentiel dû à l'ion lui-même, le second correspond au potentiel φ_a créé au point $r=0$ par toutes les autres charges, c'est-à-dire celui que créerait une charge ponctuelle unique $-q$ qui serait située à la distance λ_D

$$\varphi_a = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{\lambda_D} \quad (56)$$

d'où :

$$U_c = - N_p \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{\lambda_D}$$

C'est à dire

$$U_c = - N_p k T \frac{r_0}{\lambda_D} \quad (57)$$

où r_0 est la longueur de LANDAU

$$r_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{k T} \quad (58)$$

distance à laquelle l'énergie d'interaction coulombienne est égale à kT

Le signe moins indique qu'il s'agit d'une énergie de liaison, ou de cohésion. Ainsi à chaque paire électron-ion on peut attribuer une énergie de liaison ou de cohésion.

$$E_c = - kT \frac{r_0}{\lambda_D} \quad (59)$$

$-\frac{1}{2} E_c$ est le travail électrique qu'il faut dépenser pour éloigner un électron (ou un ion) des charges environnantes. Cette énergie de liaison est faible devant l'énergie d'agitation thermique kT car $r_0 \ll \lambda_D$. L'expression

$$E_c = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{\lambda_D}$$

montre que cette énergie peut se calculer en associant à chaque ion un électron situé à une distance égale à la longueur de DEBYE.

II.2.1. Calcul des coefficients d'activité.

Le terme correctif $kT \text{Log } \gamma_i$ représente la variation d'enthalpie libre qui accompagnerait le passage de la particule i du système idéal où elle ne porterait pas de charge électrique, au système réel où elle est chargée. Or la diminution d'enthalpie libre correspond au travail qu'un système est susceptible de fournir dans une transformation réversible. On écrit donc que le terme correctif mesure le travail qu'il faudrait fournir à la particule pour la faire passer à concentration ionique constante (λ_D constant) de la charge zéro à la charge q , cette particule étant en un point de potentiel φ_a du fait des ions voisins.

$$kT \text{Log } \gamma_e = kT \text{Log } \gamma_i = \int_0^q \varphi_a dq$$

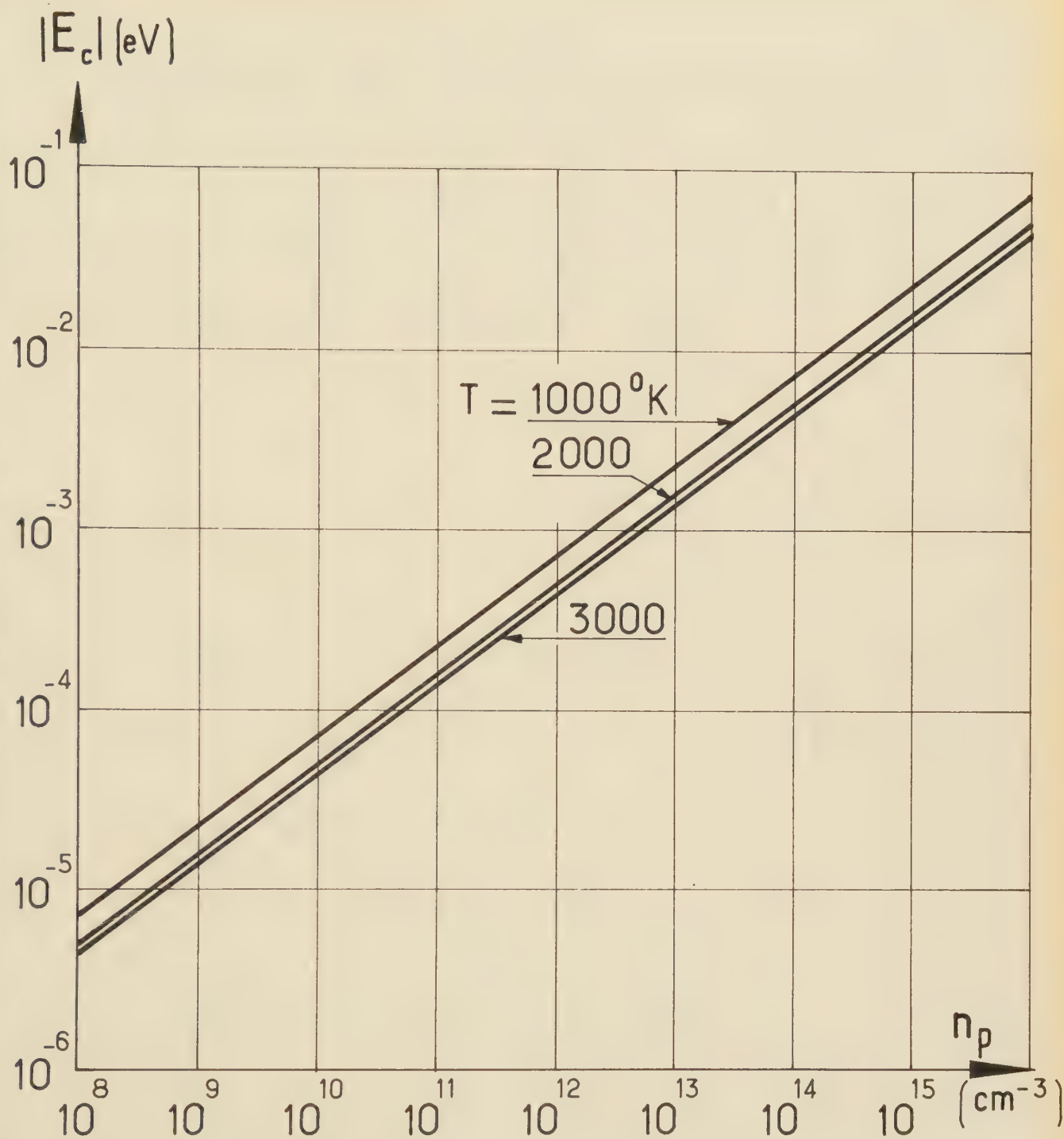
On exprime q en fonction de φ_a d'après (56) et il vient :

$$kT \text{Log } \gamma_e = kT \text{Log } \gamma_i = -\frac{1}{2} kT \frac{r_0}{\lambda_D} \quad (60)$$

La correction ne porte donc que sur les potentiels chimiques des particules chargées ($\gamma_0 = 1$). La fonction de GIBBS devient :

$$G = G^0 - N_p kT \frac{r_0}{\lambda_D} \quad (61)$$

où G^0 est la valeur obtenue précédemment pour la fonction de GIBBS du plasma considéré comme un mélange de gaz parfaits. On voit que les interactions électrostatiques provoquent une diminution du potentiel thermodynamique, donc une



Énergie de liaison du plasma $E_c = -kT \frac{r_0}{\lambda_D}$

FIG. 11

augmentation de la stabilité. (On retrouve le fait que $-N_p kT \frac{z_0}{\lambda_D}$ représente l'énergie de liaison du plasma).

Puisque les potentiels chimiques sont liés par la relation (41) et puisque nous désirons ne raisonner que sur l'énergie potentielle des électrons par la suite, nous attribuerons toute l'énergie de liaison aux électrons et nous écrirons les potentiels chimiques sous la forme :

$$\mu_e = E_c + kT \text{Log} \frac{n_e h^3}{g_e (2\pi m kT)^{3/2}} \quad (62)$$

$$\mu_i = kT \text{Log} \frac{n_i h^3}{g_i (2\pi M kT)^{3/2}} \quad (63)$$

$$\mu_o = -E_i + kT \text{Log} \frac{n_o h^3}{g_o (2\pi M kT)^{3/2}} \quad (64)$$

On a représenté sur la figure 11 l'énergie de liaison par électron : $E_c = -kT \frac{z_0}{\lambda_D}$

On constate que dans les cas usuels, cette énergie est toujours inférieure à 0,01 eV et l'on pourra toujours utiliser les potentiels chimiques des gaz parfaits.

II.2.2. Correction à la loi de SAHA.

Le terme correctif $\frac{\gamma_o}{\gamma_e \gamma_i}$ s'écrit

$$\frac{\gamma_o}{\gamma_e \gamma_i} = e^{\frac{z_0}{\lambda_D}} = e^{-\frac{E_c}{kT}}$$

d'où la variation ΔE_i de l'énergie d'ionisation*

$$\Delta E_i = E_c = -kT \frac{z_0}{\lambda_D} \quad (65)$$

* L'abaissement de l'énergie d'ionisation faisant intervenir n_p (ΔE_i est proportionnel à $\sqrt{\frac{n_p}{T}}$) la concentration d'équilibre n_p doit être calculée en principe par itération. On pourra se reporter aux tables de DRAWIN et FELLENBOK⁽²⁰⁾. Dans le cas du césium et pour les températures et pressions envisagées, cette correction est toujours négligeable.

L'énergie d'ionisation étant le travail qu'il faut fournir pour enlever l'électron de valence d'un atome isolé et l'éloigner à l'infini où son énergie potentielle est nulle, on conçoit qu'il faille une énergie plus faible pour enlever cet électron à l'atome et le laisser dans le plasma où son énergie potentielle est E_c . Si l'on appelle E_v l'énergie potentielle de cet électron quand il est lié à l'atome ($E_v = -E_i$) ce travail est $E_c - E_v$ et la loi de SAHA peut se mettre sous la forme :

$$\frac{n_e \cdot n_i}{n_0} = \frac{g_e g_i}{g_0} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_c - E_v}{kT}} \quad (66)$$

Remarque :

Cette question de l'abaissement du potentiel d'ionisation et de l'énergie de liaison se rattache au problème de la coupure de la fonction de partition électronique (cf. (20)).

$$Z(\tau) = \sum_n g_n e^{-\frac{\chi_n}{kT}}$$

La difficulté provient du fait que quand on fait le calcul pour un atome isolé, la fonction de partition est divergente car, quand n tend vers l'infini, g_n croît indéfiniment cependant que l'énergie d'excitation χ_n tend vers E_i (pour un hydrogenoïde, on a $g_n = 2n^2$). La réponse est aisée, on ne doit pas rendre n infini, mais arrêter cette sommation avant. En effet quand l'électron est sur un niveau n très élevé, il est faiblement lié à son atome et une faible perturbation extérieure suffit à l'en détacher, et le rendre libre avant d'avoir atteint la limite de la série. Il y a donc abaissement ΔE_i du niveau du continu, et dans la fonction de partition, la sommation doit s'arrêter au niveau n^* sur lequel l'énergie potentielle est égale à l'énergie d'interaction avec le milieu (énergie de cohésion E_c) et l'on retrouve le fait que $\Delta E_i = E_c$,

On peut calculer approximativement le niveau n^* auquel s'abaisse le continu; en supposant l'atome hydrogenoïde et en négligeant l'effet d'écran des orbites internes, le rayon de l'orbite correspondante est $r = n^{*2} a_0$, et l'énergie potentielle de l'électron y est $-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r}$; il devient donc libre quand $r = \lambda_D$.

Ainsi un électron excité devient libre dès que le rayon de son orbite de BOHR est supérieur à la longueur de DEBYE. Cela se conçoit fort bien puisque le potentiel à l'endroit de l'électron périphérique est la somme du potentiel de l'ion central (éventuellement diminué de l'effet d'écran des électrons internes) et du potentiel dû à tous les autres électrons et ions dont, on l'a vu, l'action en ce point peut être représentée par celle d'un seul ion situé à la longueur de DEBYE. Sur le niveau n^* , l'attraction de l'ion est **exactement contrebalancée** par celle du reste du plasma. n^* est donné par $n^{*2} a_0 = \lambda_D$. Par exemple pour $\lambda_D = 10^{-6}$ m le continu correspond à $n^* \approx 140$.

Il est intéressant de remarquer qu'une des premières théories concernant la coupure de la fonction de partition dans un plasma, celle de UNSOLD en 1948 (cf. ⁽²⁰⁾), supposait que les niveaux élevés étaient détruits par l'ion le plus proche voisin, et que la perturbation due au reste des particules du plasma était négligeable. C'était ne pas tenir compte du fait que les forces coulombiennes sont à longue portée; en réalité, l'ion perturbateur doit être supposé placé à la longueur de DEBYE. Ce n'est qu'aux concentrations élevées, où le nombre d'ions dans la sphère de DEBYE est faible, que l'action des plus proches voisins devient prépondérante, mais la théorie de DEBYE n'est alors plus applicable. La valeur correcte de ΔE_i pour les faibles concentrations ($\lambda_D \gg d$) a été obtenue par GRIEM ^(29,30,31) en utilisant l'énergie de liaison et les fonctions thermodynamiques du plasma, méthode à laquelle on est naturellement conduit en transcrivant les résultats classiques de la théorie de DEBYE-HÜCKEL des électrolytes. Auparavant d'autres auteurs ^(32,33) avaient obtenu ce résultat en introduisant le potentiel de DEBYE dans l'équation de SCHRÖDINGER pour obtenir l'énergie des niveaux perturbés. En effet dans le calcul de la fonction de partition on n'a, en principe, pas le droit d'utiliser pour les énergies d'excitation des différents états, les énergies non perturbées. Chaque niveau est élargi et déplacé d'autant plus qu'il est plus élevé, sous l'effet du champ électrique des ions et des électrons du plasma (effet STARK).

II.2.3. Autres fonctions thermodynamiques.

L'interaction électrostatique des particules introduit, comme nous l'avons vu, un terme supplémentaire U_c dans l'énergie interne U du système :

$$U = U^0 + U_c = \frac{3}{2} N k T - N_p k T \frac{r_0}{\lambda_D}$$

mais aussi un terme supplémentaire S_c dans l'entropie du système :

$$S = S^0 + S_c$$

de telle sorte qu'on peut écrire la fonction de HELMHOLTZ :

$$A = A^0 + A_c$$

A_c se calcule à partir de la relation de HELMHOLTZ⁽³⁰⁾ et il vient

$$A = A^0 - \frac{2}{3} N_p k T \frac{r_0}{\lambda_D} \quad (67)$$

La pression dans le plasma devient donc :

$$P = n k T - \frac{1}{3} n_p k T \frac{r_0}{\lambda_D} \quad (68)$$

formule déjà donnée par LANGMUIR⁽³⁴⁾ en 1933.

L'énergie liée est

$$TS = TS^0 - \frac{1}{3} N_p k T \frac{r_0}{\lambda_D} \quad (69)$$

II.3. ANALOGIE ENTRE UN PLASMA ET UN SEMICONDUCTEUR.

Nous avons vu que le niveau de FERMI prenait la même forme dans un plasma et dans un semiconducteur, mais il est possible de pousser l'analogie plus loin.

Dans un cristal, les électrons de plus basse énergie sont liés fortement à leurs noyaux atomiques et leur énergie se répartit en bandes de plus en plus larges au fur et à mesure qu'on monte en énergie. Chacune de ces bandes permise correspond à un niveau d'énergie de l'atome isolé (1s, 2s, 2p, 3s ...), mais élargi, car décomposé, pour obéir au principe d'exclusion de PAULI, en N sous-niveaux (si le cristal comporte N atomes) plus ou moins rapprochés suivant le couplage.

Ce couplage croissant avec le niveau, aux énergies élevées les bandes peuvent alors se chevaucher formant des bandes plus larges, séparées par des bandes interdites. Les électrons d'une bande complète ne peuvent contribuer à la conduction électrique car il n'est pas possible de leur communiquer une énergie supplémentaire en les accélérant par un champ électrique, les niveaux immédiatement supérieurs étant interdits. La dernière bande totalement occupée à 0°K est appelée bande de valence, la bande permise immédiatement supérieure bande de conduction. Seuls sont conducteurs les corps dont la bande de conduction n'est pas vide. Dans les semiconducteurs cette bande est vide à 0°K, mais la bande interdite est suffisamment étroite pour pouvoir être franchie par agitation thermique. Les électrons des bandes supérieures sont très peu liés aux noyaux et ceux de la bande de conduction peuvent être considérés comme libres et constituant un gaz parfait.

De la même façon dans un gaz à basse température, tous les électrons sont liés à leurs noyaux atomiques, en particulier les électrons de valence remplissent la "bande" de valence, le gaz est isolant et il n'y a pas d'électrons libres : la bande de conduction est vide. A température plus élevée quelques électrons de valence qui ont acquis une énergie supplémentaire supérieure à $E_i + \Delta E_i$, largeur de la bande interdite*, franchissent cette bande, passent dans la bande de conduction et deviennent libres. C'est l'ionisation thermique. Le gaz conduit le courant à la fois par les électrons et par les ions.

* Nous savons qu'il existe toute une série d'états autorisés entre le niveau de valence et le niveau du continu (états excités), mais nous avons vu que thermodynamiquement ils ne jouent aucun rôle, étant peu peuplés aux températures envisagées (ils ont une durée de vie très faible). S'il y avait des métastables, il faudrait probablement les considérer comme des niveaux donneurs dans la bande interdite.

Bien entendu, le couplage étant ici très faible, seules les raies élevées, au voisinage du continu, sont élargies et se chevauchent provoquant un léger abaissement du continu; la bande de valence n'est quasiment pas élargie et constitue presque un niveau discret* (niveau 6A dans le cas du césium).

II.3.1. Niveau de FERMÍ et diagramme énergétique.

Prenons comme niveau zéro de référence des énergies, l'énergie potentielle d'un électron au repos à l'infini de toute charge. La position du niveau de FERMÍ est alors donnée par le potentiel électrochimique de l'électron

$$W_F = E_c + kT \log \frac{n_e}{N_c} - qV$$

Examinons d'abord le cas d'un plasma homogène, où le potentiel intérieur V serait nul (figure 12a), le niveau de FERMÍ étant alors E_F . Par rapport à l'électron au repos à l'infini, l'électron au repos dans le plasma (au fond de la bande de conduction) possède une énergie potentielle E_c très faible, énergie de liaison ou de cohésion du plasma qu'on a considérablement grossie sur la figure. Pour placer le niveau de FERMÍ E_F il nous faut ajouter le terme négatif $kT \log \frac{n_e}{N_c}$. Le niveau de FERMÍ est donc placé sous la bande de conduction. Enfin $E_v = -E_i$ représente l'énergie potentielle de l'électron de valence par rapport au niveau zéro. $E_c - E_v$ représente l'énergie d'ionisation dans le plasma.

L'existence d'un potentiel intérieur $V \neq 0$ revient simplement à superposer une énergie potentielle $-qV$ à l'ensemble du schéma précédent (figure 12b).

* La densité d'états sur le niveau n'est ni n_o ni $n_o + n_i$ mais $\frac{g_i}{g_o} n_o$ comme nous le verrons plus loin (cf. aussi annexe 4).

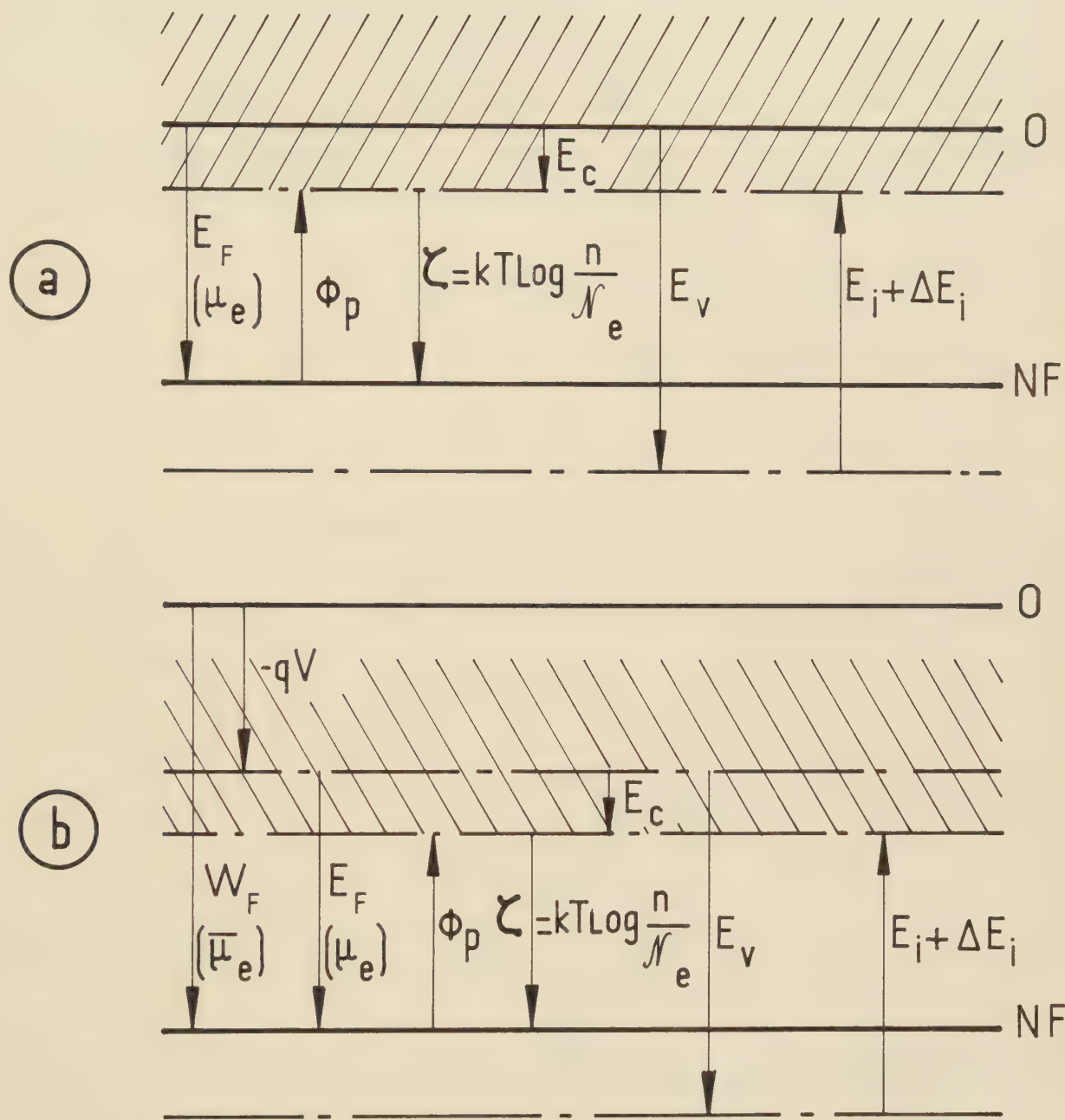


DIAGRAMME DES ÉNERGIES POTENTIELLES
DES ÉLECTRONS DANS UN PLASMA
THERMIQUE

II.3.2. Potentiel chimique des trous

Puisque $\bar{\mu}_e$ représente le niveau de FERMÍ W_F et peut se placer sur un diagramme énergétique, on a intérêt, dans la loi d'action de masse (41) à regrouper les termes μ_o et $\bar{\mu}_i$ et à écrire :

$$\begin{array}{lll} \bar{\mu}_e = \bar{\mu}_t & \text{à l'équilibre} \\ \text{Si } \bar{\mu}_e > \bar{\mu}_t & \text{il y a recombinaison} \\ \text{Si } \bar{\mu}_e < \bar{\mu}_t & \text{il y a ionisation} \end{array}$$

en posant :

$$\boxed{\bar{\mu}_t = \mu_o - \bar{\mu}_i} \quad (70)$$

$\bar{\mu}_t$ est ainsi susceptible d'une représentation graphique sur le diagramme énergétique. Dans $\bar{\mu}_t$ les fonctions de partition de translation des ions et des atomes s'éliminent, et les formules fondamentales pour un plasma thermique se réduisent à :

$$\boxed{\begin{array}{l} \mu_e = E_c + kT \log \frac{n_e}{N_e^o} \\ \mu_t = E_v - kT \log \frac{n_i}{N_v} \end{array}} \quad (71)$$

$$\boxed{\begin{array}{l} \bar{\mu}_e = \mu_e - qV \\ \bar{\mu}_t = \mu_t - qV \end{array}} \quad (72)$$

en posant

$$\boxed{N_v = \frac{g_i}{g_o} n_o} \quad (73)$$

qui est la densité équivalente d'état dans la bande de valence (dans le cas du césium $N_v = \frac{n_o}{2}$)

Ces résultats sont formellement identiques à ceux des semiconducteurs. Par analogie nous appellerons $\bar{\mu}_t$ potentiel électrochimique des trous ou quasi-niveau de FERMÍ des trous.⁽³⁾ Nous voyons que si le nombre de trous est égal au nombre d'ions, par contre le potentiel chimique des trous est différent du potentiel chimique des ions. Il resterait encore à introduire la notion de trou

directement par la statistique en ne prenant en considération que l'équilibre des ions et des neutres entre eux à la même température T_0 , indépendamment des électrons libres.

Hors de l'équilibre thermodynamique $\bar{\mu}_e \neq \bar{\mu}_t$, les quasi-niveaux de FERMİ $E_F^{(e)}$ et $E_F^{(t)}$ se séparent et les électrons peuvent avoir une température T_e différente de celle T_0 des trous.

II.3.3. Position du niveau de FERMİ.

A l'équilibre thermodynamique $\mu_e = \mu_t = E_F$ et on en déduit avec

$$n_e = n_i$$

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{1}{2} kT \log \frac{N_v}{N_e} \quad (74)$$

Cette formule montre que le niveau de FERMİ se trouve placé en dessous du niveau de la bande interdite, puisque $N_v < N_e$ (il faudrait à 2000°K une pression de 220 Atm. pour avoir $N_v \neq N_e$). Il atteint le niveau E_v quand $N_v = N_e e^{-\frac{E_c}{kT}} = \frac{g_0}{g_i} K_c(T)$ on a alors $n_i = N_v$ c'est-à-dire $\beta = \frac{g_i}{g_i + g_0}$; cela se produit donc aux forts degrés d'ionisation.

Les formules (71) permettent d'écrire les concentrations et le degré d'ionisation sous la forme :

$$n_e = N_e e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}} \quad (75)$$

$$n_i = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{kT}} \quad (76)$$

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{g_0}{g_i} e^{-\frac{E_F - E_v}{kT}}} \quad (77)$$

Nous verrons au chapitre suivant que ces formules restent valables au voisinage de la surface d'un métal où $n_e \neq n_i$; le niveau de FERMÍ restant horizontal, les "distances" $(E_c - E_F)$ et $(E_F - E_v)$ varient et les bandes se courbent. Nous serons alors amenés à poser :

$$\phi_p = (E_c - E_F)_p \quad (78)$$

$$\psi_p = (E_F - E_v)_p \quad (79)$$

pour les valeurs au sein du plasma, avec la relation

$$\phi_p + \psi_p = E_c - E_v \quad (80)$$

-:-:-

Chapitre III

LA JONCTION METAL-PLASMA A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.

--:--:--

III.1. INTRODUCTION : NOTION DE COUCHE DOUBLE.

Quand on approche l'un de l'autre deux métaux différents initialement non chargés, ils acquièrent une charge superficielle positive pour l'un, négative pour l'autre et il apparait une différence de potentiel de VOLTA. Cependant quand les deux faces cristallines continuent à se rapprocher, le problème se complique d'une modification des couches dipolaires donc des travaux de sortie, et une fois le contact réalisé, la barrière de potentiel établie ne peut être assimilée à la d.d.p. de VOLTA initiale.

Entre deux métaux cette barrière est de très faible épaisseur car des charges superficielles élevées peuvent être mises en jeu; par contre un semiconducteur, au contact d'un métal, doit développer une charge d'espace d'une épaisseur de 10^3 à 10^4 couches atomiques pour que les lignes de forces issues des charges superficielles du métal puissent se terminer sur des charges correspondantes. De la même façon, quand on "met en contact" un métal et un plasma, ils acquièrent tous deux une charge, la charge du plasma (positive ou négative selon le cas) étant localisée dans une gaine de quelques microns d'épaisseur, le reste du plasma étant électriquement neutre.

Ce phénomène est très général; quand deux phases sont en contact, il s'établit une variation brusque de potentiel dû, soit à une orientation de dipôles, soit à une distribution de particules chargées et on peut considérer qu'une des phases prend une charge positive, l'autre une charge négative constituant ainsi une couche double.

Ce problème a été rencontré pour la première fois dans le cas du contact métal-électrolyte et la notion de couche double remonte à HELMHOLTZ (1853) et à QUINCKE (1861). Rappelons brièvement l'évolution des idées concernant la structure de la double couche dans les électrolytes (4,27,35-33)

HELMHOLTZ la considérait comme formée d'une couche d'ions ou d'électrons à la surface du solide et d'une couche solidement fixée d'ions de signe contraire située dans la solution à la distance δ égale à un rayon ionique. La couche de HELMHOLTZ équivaut donc à un condensateur plan, la d.d.p. entre les armatures étant $\Delta V = \frac{\sigma \delta}{\epsilon}$ (σ densité superficielle de charges).

GOUY en 1910 et indépendamment CHAPMAN en 1913 supposent que la charge du condensateur, du côté de l'électrolyte, ne correspond pas à une charge superficielle continue, mais à une couche diffuse dans laquelle les ions sont répartis spatialement de façon statistique, du fait de l'agitation thermique. Dix ans avant DEBYE et HUCKEL ils utilisent la formule de BOLTZMANN et l'équation de POISSON pour déterminer la répartition du potentiel au voisinage du métal. Le côté électrolyte de la couche double est alors une atmosphère ionique où le potentiel varie de sa valeur V_0 à la surface du métal, en $x=0$, à la valeur zéro au sein de l'électrolyte, et le métal porte une charge de signe contraire.

STERN (1924) apporte deux modifications à cette théorie : il tient compte du rayon fini des ions en introduisant une distance de plus courte approche x_2 où le potentiel est V_2 et non V_0 . La capacité de la double couche est alors la somme de deux capacités en série :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{0-2}} + \frac{1}{C_{2-\infty}}$$

Il admet en outre que ce plan de plus courte approche, ou plan de HELMHOLTZ, pouvait non seulement être peuplé des ions de la couche diffuse venant frapper la surface, et ce, plus ou moins selon le potentiel appliqué à la surface, mais encore contenir dans certains cas des ions adsorbés à la surface ("spécifiquement adsorbés") d'une manière indépendante du potentiel appliqué, et auxquels il appliqua l'isotherme d'adsorption de LANGMUIR au lieu de l'attraction

électrostatique de GOUY. La théorie de STERN juxtapose donc une couche fixe de HELMHOLTZ à la couche diffuse de GOUY.

Des précisions supplémentaires ont été apportées par GRAHAME qui a suggéré en 1947 que les ions spécifiquement adsorbés pouvaient s'approcher plus près de la surface que les autres, l'interprétation généralement adoptée étant que leur degré de solvation est plus faible. Il distingue donc deux plans de plus courte approche des ions : l'un pour les ions spécifiquement adsorbés, à la distance α_1 , ou plan intérieur de HELMHOLTZ au potentiel V_1 , l'autre pour les ions de la couche compacte non spécifiquement adsorbés formant le plan extérieur de HELMHOLTZ au potentiel V_2 à la distance α_2 et qui est alors le plan limitant la couche diffuse.

III.2. APPLICATION AU CONTACT METAL-PLASMA.

Considérons un plasma de césium en équilibre thermodynamique à la température T avec les parois d'une enceinte métallique (parois supposées monocristallines) et supposons qu'à température constante on augmente la pression. Quand la pression est faible, le recouvrement* de césium à la surface est quasi nul : des atomes neutres et des ions viennent frapper la paroi et en repartent après un temps de séjour très court, la couche dipolaire du métal n'est pas modifiée et le travail de sortie métal-plasma reste égal au travail de sortie ϕ_0 du métal pur.

Quand la pression s'élève le recouvrement augmente et on constate que quand le nombre d'atomes ou d'ions césium adsorbés devient d'un ordre de grandeur à peu près comparable à celui des ions du métal à sa surface ($\theta > 10^{-2}$), la couche dipolaire se modifie et le césium étant électropositif, le travail de sortie diminue (de plus comme dans toute adsorption, la tension superficielle du métal diminue⁽³⁹⁾). On constate encore que l'application d'un potentiel au métal et le passage d'un courant modifie peu θ et ϕ (nous verrons les réserves à faire au chapitre IV).

* C'est le rapport du nombre d'atomes adsorbés au nombre d'atomes qui devraient être adsorbés pour former une monocouche complète.

Ainsi dans le premier cas on peut dire qu'il n'y a pas d'adsorption spécifique, mais qu'elle existe dans le second cas. Toutefois les théories de STERN et de GRAHAME paraissent ici un peu schématiques. Il semble d'abord qu'il n'y ait pas lieu de distinguer ici entre un plan de HELMHOLTZ intérieur et un plan de HELMHOLTZ extérieur. D'autre part la distinction entre couche compacte ordinaire et couche spécifiquement adsorbée est assez arbitraire; on passe progressivement de l'une à l'autre quand augmente la durée de vie des atomes de césium à la surface (entre la condensation et l'évaporation), cette durée de vie étant fonction de la température et de la pression.

L'adsorption de césium sur les métaux, en particulier sur le tungstène, a été très étudiée; il s'agit (cf. ⁽⁴⁰⁾) d'une chimisorption (les chaleurs d'adsorption sont élevées), mais d'une chimisorption rapide car l'énergie d'activation d'adsorption est négligeable comme/la ^{sur}plupart des métaux propres. Les chaleurs d'adsorption et de désorption sont donc égales, mais elles varient avec θ et le problème est compliqué du fait que la **désorption** se fait simultanément sous forme d'ions et de neutres.

La variation $\Delta\chi$ du potentiel de surface ne dépend que du recouvrement θ et il est possible de mesurer ϕ en fonction de θ même dans des conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique avec le plasma. La figure 13 représente ainsi la variation de travail de sortie du tungstène en fonction du **recouvrement** de césium d'après TAYLOR et LANGMUIR ⁽⁴¹⁾. Les figures 14 et 15 sont des extrapolations des résultats de HOUSTON ⁽⁴²⁾ et de HATSOPOULOS faites par NOTTINGHAM ^(43,44) et basées sur le fait que les courbes à ϕ constant sont à peu près des droites dans les abaqes où T et T_c sont les variables.

De ses résultats expérimentaux, LANGMUIR ^(45,46) a déduit la variation du moment dipolaire $\mathcal{M}$ avec θ par la formule (8) réécrite en C.G.S. sous la forme :

$$\Delta\chi = 4\pi\delta\theta\mathcal{M} \quad (81)$$

où δ est le nombre de sites d'adsorption* ($\delta = 3,56 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) :

$\Theta = 0$	$\mu = 8,1 \text{ Debye}$	$\Theta = 0,5$	$\mu = 4,12$
0,01	7,9	0,6	3,60
0,02	7,6	0,7	3,12
0,05	6,9	0,8	2,67
0,10	6,5	0,9	2,25
0,2	5,6	0,95	2,20
0,3	4,95	1,00	1,95
0,4	4,50		

Pour $\Theta = 0$, μ est exactement le moment dipolaire de deux charges $+q$ et $-q$ séparées par un rayon ionique ($r_{\text{cit}} = 1,69 \text{ \AA}$). La décroissance de μ quand Θ augmente est attribuée au champ dépolarisant des adatoms^(45,47).

Une interprétation microscopique de cette variation de μ a été donnée en 1935 par DE BOER⁽⁵¹⁾, on en trouvera un exposé dans⁽⁵²⁾. Aux très faibles recouvrements, $\phi_0 > E_i$ et le césium est adsorbé sous forme d'ions car l'énergie potentielle du système est plus basse de $\phi_0 - E_i$ quand l'électron a cédé son électron de valence au métal. Mais au fur et à mesure que les ions sont adsorbés, il se forme une couche dipolaire qui diminue le travail de sortie. Quand $\Theta = 0,07$ on a $\phi = E_i$ et à partir de ce point, le césium est adsorbé sous forme de neutres par des forces de VAN DER WAALS; mais ces atomes neutres sont polarisés par les ions adsorbés ce qui diminue encore le travail de sortie. Quand $\Theta = 0,67$ chaque ion est entouré d'atomes Cs polarisés par induction, le travail de sortie est minimal ($\phi = 1,7 \text{ eV}$) car à partir de cet instant les nouveaux atomes adsorbés vont recevoir de la part des atomes déjà polarisés par les ions un faible moment dipolaire

* Le tungstène et le césium cristallisent tous deux dans le système cubique centré, et le paramètre du césium ($6,17 \text{ \AA}$) étant le double de celui du tungstène ($3,15 \text{ \AA}$) le nombre de sites sur une face donnée est le quart du nombre d'atomes de tungstène sous-jacents. D'autre part les filaments utilisés par LANGMUIR étaient préalablement "vieillis" par chauffage entre 2400 et 2900°K. Au cours de cette attaque thermique ils développent des faces (110) sur lesquelles la densité d'atomes est $1,425 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ⁽⁴¹⁾ d'où le nombre δ de sites utilisé. Remarquons que si le développement de facettes par chauffage en courant continu (électromigration) est incontestable^(48,11,39,49) par contre le fait que ces plans soient tous (110) n'est pas certain.^(48,46,50)

$\Delta\Phi$ (eV)

3

2

1

0

0,1

0,2

0,3

0,4

0,5

0,6

0,7

0,8

0,9

1

$$\Delta\Phi = \Phi_0 - \Phi$$

Φ_0 travail de sortie du métal pur

Φ d°

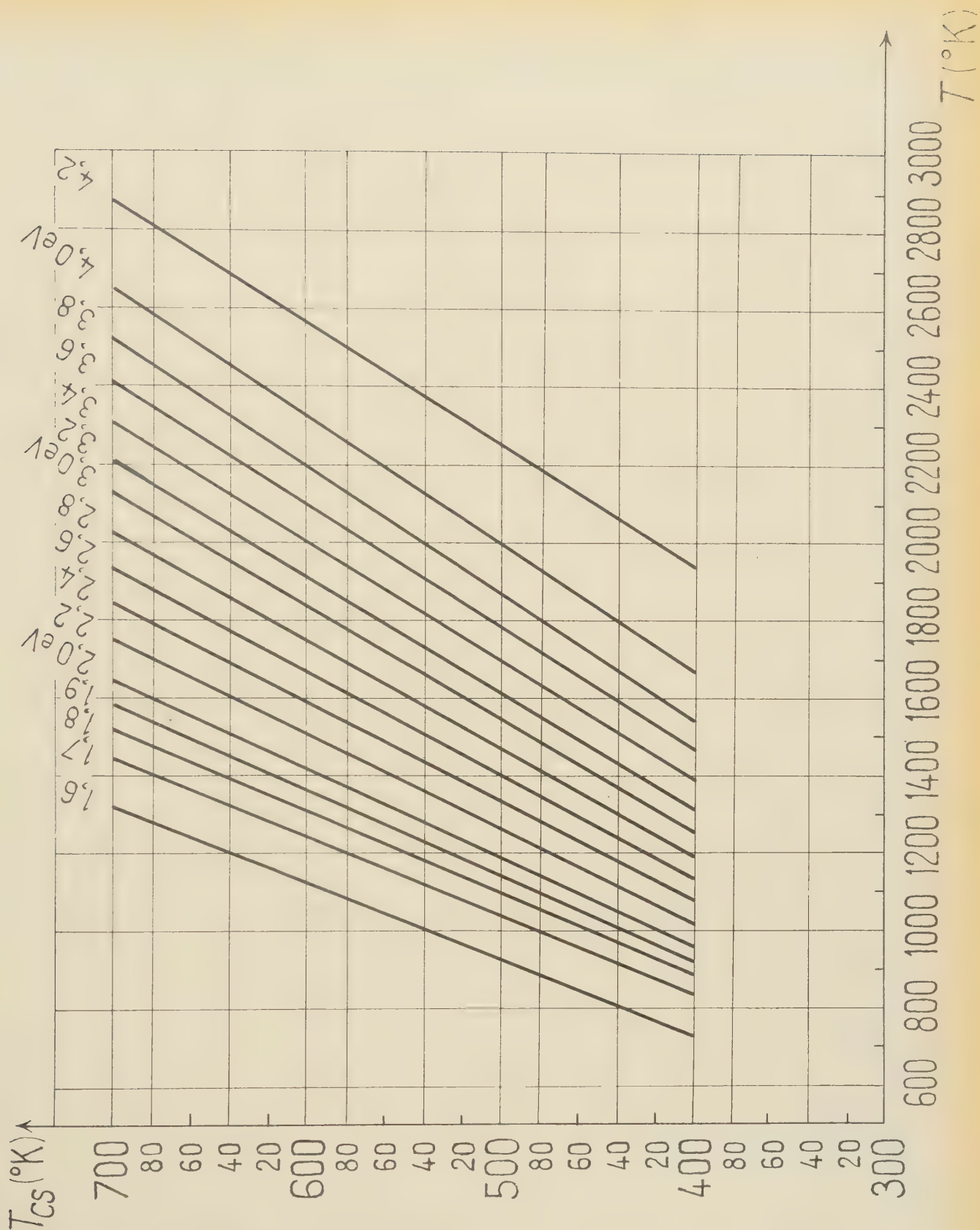
d°

d°

recouvert

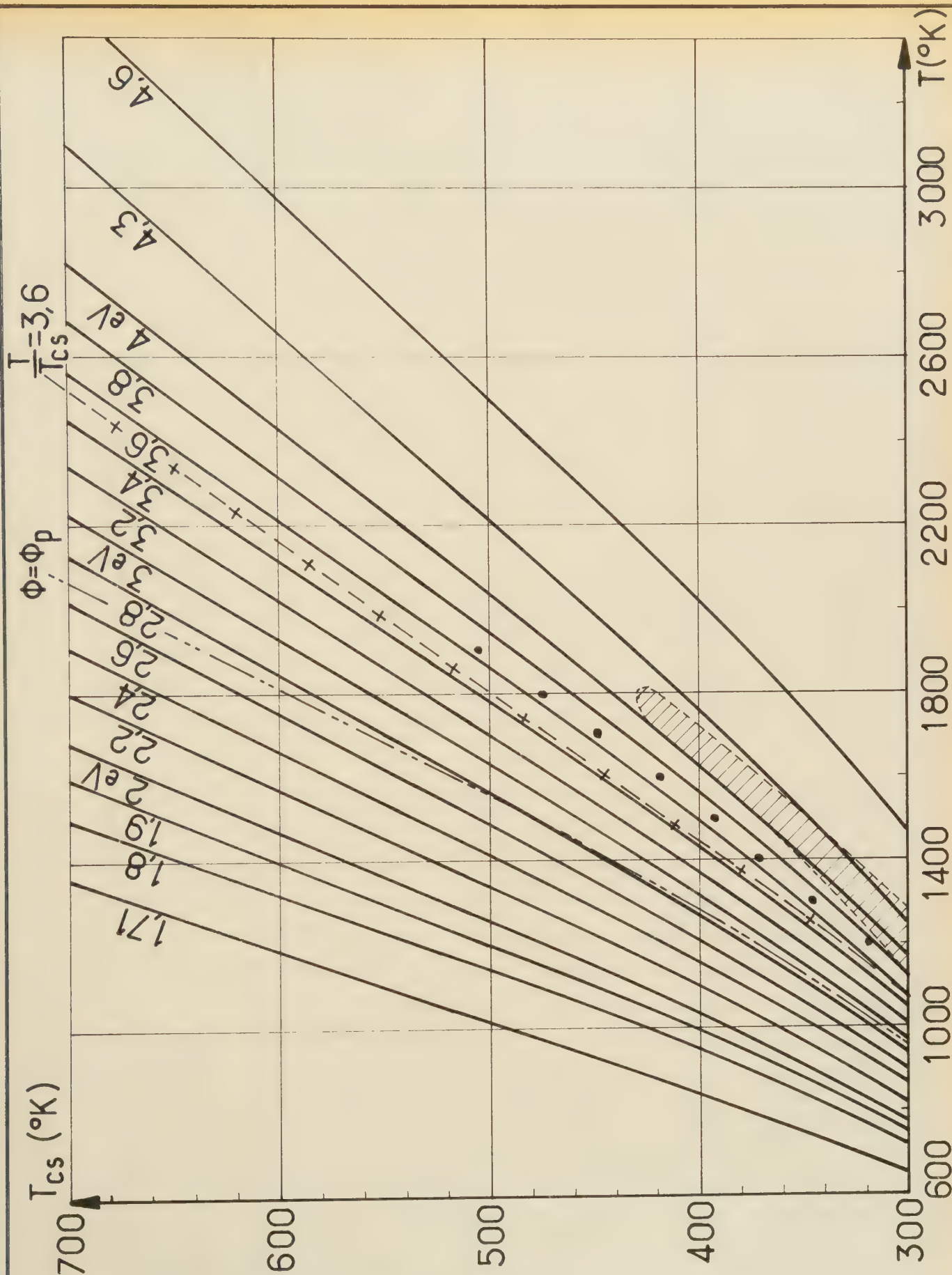
VARIATION $\Delta\Phi$ DU TRAVAIL DE SORTIE DU
TUNGSTÈNE EN FONCTION DU RECOUVRE-
-MENT ϑ

FIG.13



TRAVAIL DE SORTIE DU TANTALE EN
FONCTION DE T & T_{cs}

FIG. 14



TRAVAIL DE SORTIE DU TUNGSTÈNE
EN FONCTION DE T ET T_{cs}

FIG.15

de sens inverse; le champ électrique de la couche va donc diminuer un peu, et le travail de sortie remonter légèrement entre $\theta = 0,67$ et $\theta = 1$. Ensuite une deuxième couche s'édifie et le travail de sortie se fixe à celui du césium pur ($\phi = 1,8$ eV).

La question de la nature de la liaison Cs-W semble encore assez confuse. HIGUCHI et al^(53,54) admettent qu'elle est purement ionique et interprètent la variation de η comme une interaction entre l'ion, les adions voisins et leur image électrique; GYFTOPOULOS et LEVINE^(55,56) qu'il s'agit d'une liaison mixte covalente-ionique du type CsW_4 ; RASOR et WARNER^(13,57) que Cs^+ et Cs coexistent à la surface, leur proportion dépendant d'un terme Boltzmannien, suivant en cela BECKER⁽⁵⁸⁾; GOMER^(58 bis) que le niveau 6s du césium adsorbé est très élargi et chevauche la bande de conduction, la liaison étant alors métallique; GADZUK^(58 ter) que la liaison, qui peut être ionique, métallique ou partiellement ionique-partiellement métallique suivant la position du niveau 6s (élargi) par rapport au niveau de FERMI du métal est certainement ionique, la liaison métallique créant un moment dipolaire insuffisant pour rendre compte de la variation du travail de sortie.

Il nous paraît plus probable que quand θ croît, on passe progressivement d'une liaison électrovalente (chimisorption forte) où l'électron de valence est transféré dans la bande de conduction du métal, à une liaison où l'électron n'est que plus ou moins entraîné dans le réseau par déformation de l'orbitale électronique, la force de la liaison dépendant du degré d'entraînement. (Il ne s'agit donc pas d'une liaison covalente demandant la mise en jeu de deux électrons dont l'un du métal). La proportion d'ions désorbés est alors, selon l'interprétation donnée par GURNEY⁽⁹⁾ en 1935, le reflet de la probabilité de présence dans le métal de l'électron de valence du césium, et non d'une existence simultanée d'ions et de neutres à la surface. WOLKENSTEIN^(59,60) appelle liaison faible une telle liaison à un électron qui se réalise sans participation d'un électron ou d'un trou du réseau et où la particule chimisorbée reste neutre, mais acquiert un moment dipolaire, d'origine quantique, bien plus élevé que dans la physisorption; et liaison forte une liaison où la particule chimisorbée retient près d'elle un électron ou un trou libre du réseau et où le métal se charge. Les liaisons fortes

(ionique, covalente ou mixte) peuvent être donneur ou accepteur, ainsi pour Cs° la liaison est une liaison forte "p" ou liaison donneur car on peut considérer que le césium a capté un trou libre du réseau. Dans cette optique on assimile la particule chimisorbée à ^{un} défaut superficiel de structure constituant un piège pour un électron ou un trou libre du réseau ^(59,60) Ainsi, à recouvrement croissant, on passerait progressivement d'une liaison forte, avec charge du métal, à une liaison faible laissant le métal non chargé.

III.3. TRAVAIL DE SORTIE DES ELECTRONS ET DES TROUS.

Les formules (75) et (76) restent valables au voisinage de la surface et peuvent s'écrire :

$$n_s = N_c e^{-\frac{\phi}{kT}} \quad (82)$$

$$p_s = N_v e^{-\frac{\psi}{kT}} \quad (83)$$

avec

$$\phi = (E_c - E_F)_s \quad (84)$$

$$\psi = (E_F - E_v)_s \quad (85)$$

On reconnaît dans ϕ le travail de sortie d'un électron, on appellera ψ le travail de sortie d'un trou du métal. L'équation (82) est la formule de RICHARDSON-DUSHIAN; et l'équation (83) la formule de SAHA-LANGMUIR que nous avons ainsi établie d'une manière nouvelle. On voit que :

$$\begin{aligned} \phi + \psi &= E_c - E_v \\ &= E_i + \Delta E_i \end{aligned} \quad (86)$$

Comme dans le contact métal semiconducteur ⁽³⁾, la somme des travaux de sortie d'un électron et d'un trou pour un couple métal-plasma est indépendante de la nature du métal et des couches dipolaires éventuelles. Elle est égale à la largeur de la bande interdite $E_c - E_v$ du plasma.

Le travail de sortie d'un trou du métal dans le plasma permet de décrire l'adsorption spécifique à la surface du métal, soit sous forme de neutres, soit sous forme d'ions. Dans ce dernier cas, on peut considérer le passage d'un

certain nombre d'électrons de valence dans une électrode métallique comme le passage d'un certain nombre de trous du métal sur la bande de valence" (du plasma)⁽³⁾

Si on définit le degré d'ionisation β_s au voisinage de la surface par

$$\beta_s = \frac{n_s}{n_s + n_o}$$

il vient

$$\beta_s = \frac{1}{1 + \frac{q_o}{q_i} e^{\frac{\varphi}{kT}}} \quad (87)$$

C'est la même formule que celle donnant le degré d'ionisation dans le plasma (77)

mais $\varphi_p = (E_F - E_v)_p \neq \phi_p - E_i$ est remplacé par sa valeur locale

$\varphi = (E_F - E_v)_s \neq \phi - E_i$. En particulier dans le cas des alcalins $\frac{n_s}{n_o} = \frac{1}{2}$
c'est-à-dire $\beta_s = \frac{1}{3}$ quand $\varphi = 0$, ou, ce qui est équivalent, quand $\phi = E_i$

III.4. POLARITE DE LA GAINÉ.

Effectuons le rapport des concentrations électroniques au voisinage de la surface et au sein du plasma. Il vient

$$\frac{n_s}{n_p} = e^{-\frac{\phi - \phi_p}{kT}} \quad (88)$$

Trois cas se présentent alors (21,61)

- Si $\phi > \phi_p$ on a $n_s < n_p$ et comme on a toujours $n_s \cdot n_p = n_p^2$ l'équilibre est déplacé dans le sens d'une plus grande dissociation du césium et $n_s > n_p$.
Il y a une gainé d'ions à la surface du métal.
- Si $\phi < \phi_p$ on a $n_s > n_p$ il y a rétrogradation de la dissociation du césium au voisinage de la surface, et on a une gainé d'électrons.
- Si $\phi = \phi_p$ il n'y a pas de gainé : $n_s = n_p$ et le plasma vient directement en contact avec la paroi.

$\frac{\phi_p}{q}$ est ce que NOTTINGHAM⁽⁶¹⁾ a appelé le potentiel de plasma, en la définissant comme le potentiel de sortie que doit posséder une surface métallique en équilibre thermodynamique avec un plasma pour pouvoir être en contact direct avec celui-ci sans interposition d'une gainé.

On a montré schématiquement sur la figure 16 comment pouvaient varier les concentrations électronique et ionique au voisinage d'une paroi en équilibre thermodynamique avec un plasma, selon que le travail de sortie ϕ est supérieur, égal ou inférieur au "potentiel" de plasma ϕ_p . On a pris arbitrairement $n_o = 5$, $n_p = 4$, n_s est déterminé par ϕ et $+n_s$ varie de telle sorte que $+n_s \cdot n_s = n_p^2 = 16$. Remarquons que n_s est le même dans la gaine et le plasma et que la concentration totale en atomes ($+n_s + n_o$) au voisinage de la surface peut être notablement différente de celle dans le plasma ($+n_p + n_o$). La "pression" $P = (n_o + n_e + n_i) kT$ est donc plus élevée dans la gaine que dans le plasma (le produit $n_e n_i$ étant constant, la somme $n_e + n_i$ est minimale quand $n_e = n_i = n_p$).

Par exemple pour du tungstène à $T = 2000^\circ K$ et pour $T_o = 390^\circ K$, on a $+n_s = 5 \cdot 10^{14}$, $-n_s = 10^9$, $n_o = 4 \cdot 10^{13}$, $n_p = 7 \cdot 10^{11}$; on constate qu'au voisinage de la surface la concentration totale est 10 fois plus élevée qu'au plasma.

$$+n_s + -n_s + n_o \approx 5,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

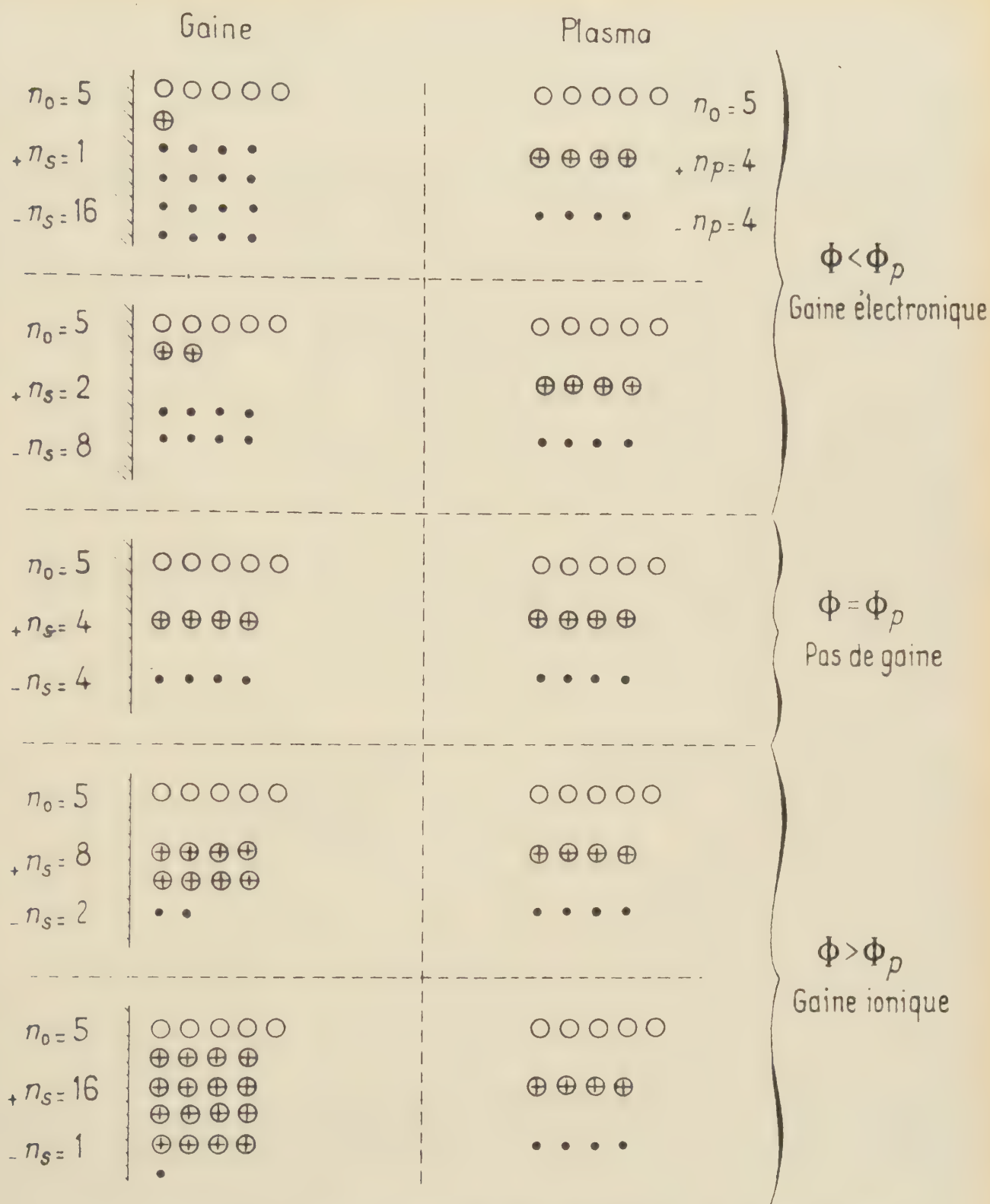
$$+n_p + -n_p + n_o \approx 4,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

La pression n'est donc pas isotrope au voisinage de la paroi.

III.5. DIAGRAMME ENERGETIQUE.

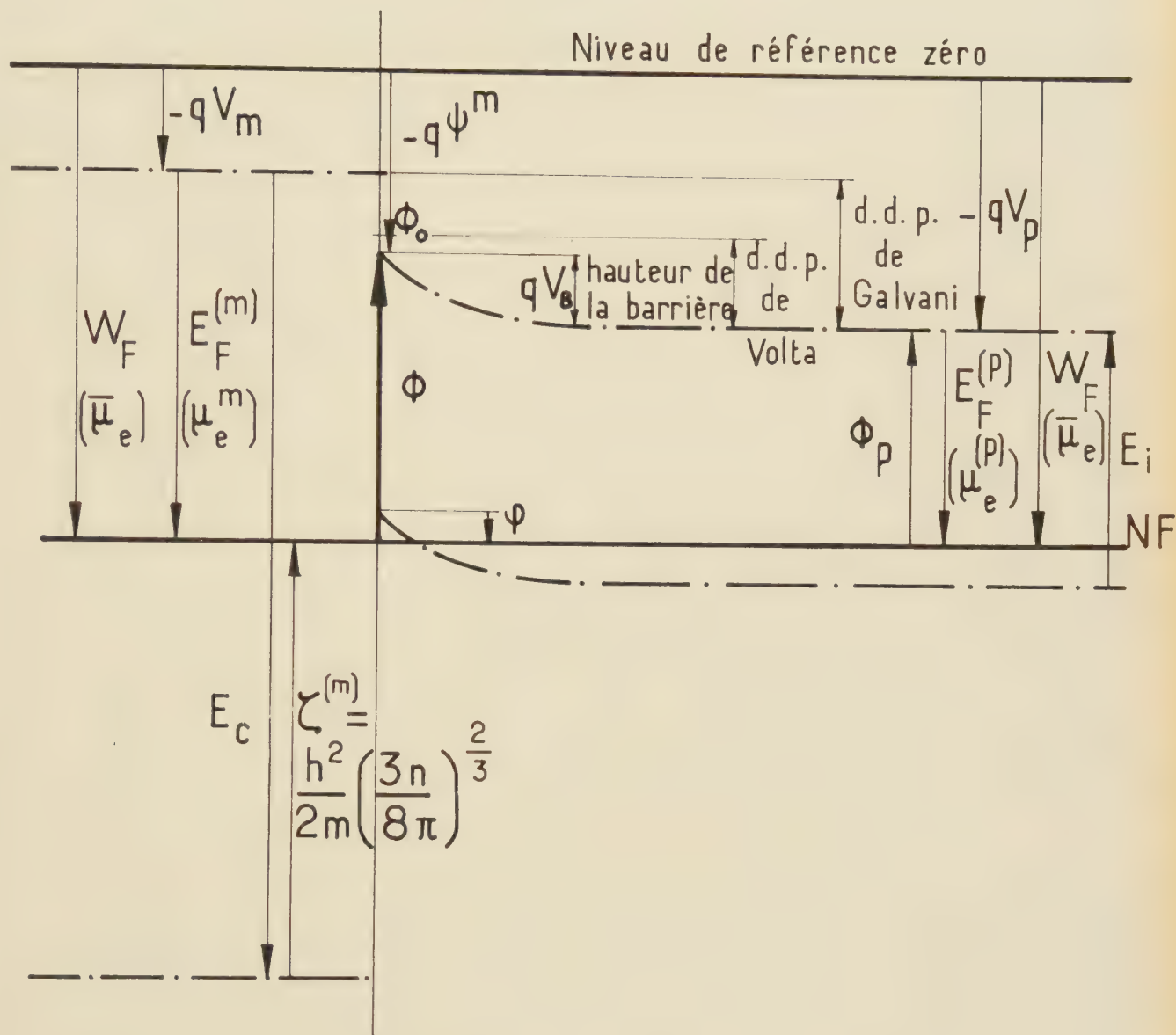
En se basant sur l'horizontalité du niveau de FERMI dans tout le système on peut donner une représentation graphique du contact métal-plasma (figure 17). On observe donc en général comme dans le contact métal-semiconducteur, une courbure des bandes à la jonction.

Les potentiels chimiques des électrons étant différents dans le métal et le plasma, les potentiels intérieurs s'ajustent de façon à réaliser l'égalité des potentiels électrochimiques. Donc $V^m \neq V^p$ et il apparaît une d.d.p. de GALVANI entre le métal et le plasma.



Représentation schématique du contact à l'équilibre thermodynamique entre un plasma et une paroi métallique de travail de sortie Φ

FIG.16



JONCTION TUNGSTÈNE - PLASMA DE CÉSIIUM
(Cas d'une gaine d'ions)

$\Phi = 4,3 \text{ eV}$ $\Phi_p = 3,25 \text{ eV}$ $T \# 1800^\circ \text{K}$ $T_{cs} \# 400^\circ \text{K}$

FIG.17

La d.d.p. de VOLTA entre deux métaux est la différence des potentiels extérieurs à l'équilibre, ou la différence des travaux de sortie. Dans ce cas, les travaux de sortie que l'on considère sont ceux des deux faces cristallines considérées, supposées éloignées (car au moment du rapprochement les couches superficielles se modifient). Le travail de sortie du métal dans le vide est ϕ_0 mais on ne sait pas définir le travail de sortie plasma-vide. On pourrait à la rigueur imaginer un plasma se terminant abruptement sans gaine à la limite, c'est-à-dire sans couche dipolaire à sa surface; son travail de sortie serait alors ϕ_p identique au signe près au potentiel chimique des électrons en son sein, son potentiel extérieur ayant même valeur que son potentiel intérieur. La d.d.p. de VOLTA serait alors $\phi_0 - \phi_p$. Cependant la surface d'une phase ne peut jamais être identique à son intérieur, et pour les liquides et les solides, il y a une réorganisation de la surface; on pourrait alors imaginer à la surface une couche extérieure d'électrons électriquement compensée par un enrichissement en ions juste au-dessous, constituant ainsi une couche dipolaire. Dans ces conditions, le potentiel chimique des électrons à la surface ne pourrait plus être $-\phi_p$ puisqu'il y a enrichissement en électrons, et le potentiel extérieur ne s'identifierait plus au potentiel intérieur V_p . La d.d.p. de VOLTA ne serait plus $\phi_0 - \phi_p$. Cet exemple illustre bien la relation entre le travail de sortie et le potentiel chimique.

On s'approche ainsi des conceptions de SPENKE⁽³⁾ sur le contact métal-semiconducteur. "Il est original de considérer la hauteur de la barrière lorsque le contact est établi comme une nouvelle grandeur indépendante qui n'est identique ni à la d.d.p. de GALVANI, ni à celle de VOLTA, ni au travail de sortie dans le vide, ni à l'énergie d'activation photoélectrique. On peut aussi se poser la question de savoir s'il est bien indiqué d'essayer de décrire le contact métal-semiconducteur en partant du cas où les corps sont éloignés. Si on se place au contraire tout de suite dans le cas du contact, on obtient les figures ... (analogues à la figure 17 ici). Dans le semiconducteur il se forme à la surface proche du métal une densité électronique d'équilibre

$$n_s = N_c e^{-\frac{\phi_{m.sc}^{(m)}}{kT}}$$

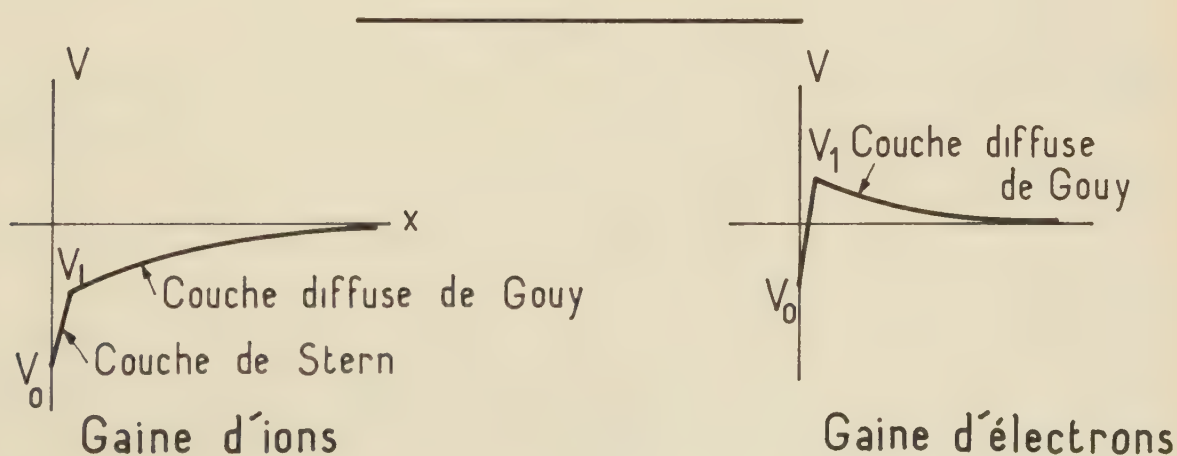
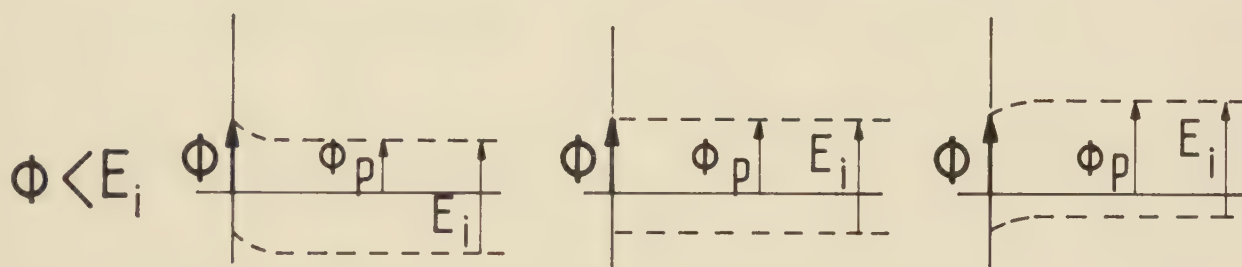
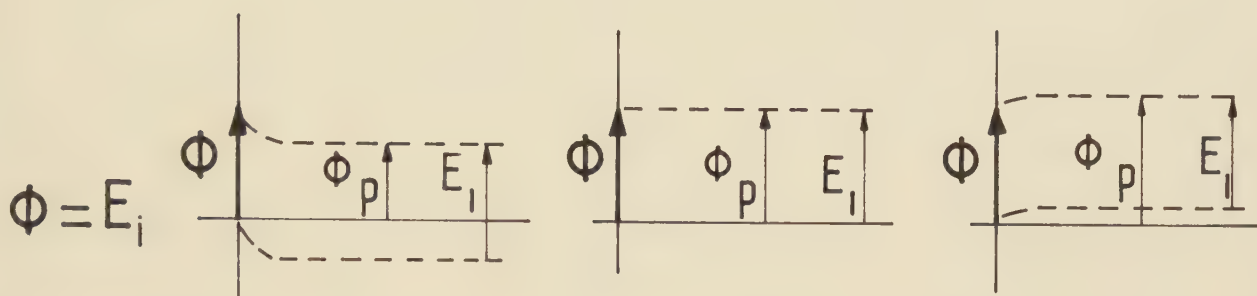
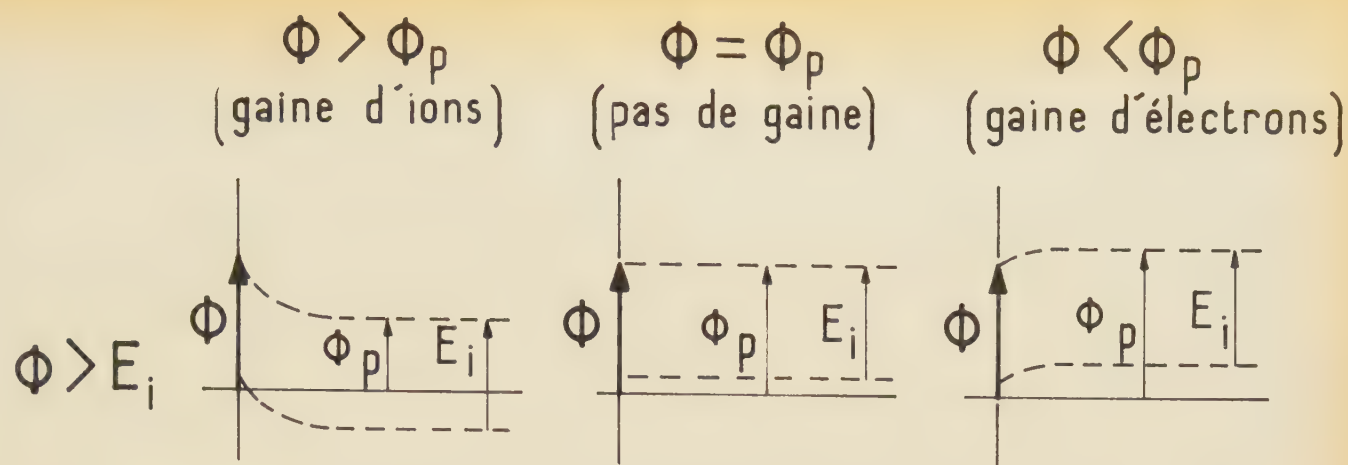
où $\phi_{m-sc}^{(m)} = (E_c - E_F)_s$ représente la distance entre le haut de la bande de conduction et le niveau de FERMÍ, mesurée à la surface même du semiconducteur. Nous pourrions aussi considérer $\phi_{m-sc}^{(m)}$ comme un travail de sortie des électrons du métal dans le semiconducteur". Ces considérations sont évidentes dans le cas du contact métal-plasma et l'on peut dire que ϕ est le travail de sortie électronique métal-plasma.

Différentes possibilités de jonction métal-plasma existent, selon que $\phi \geq E_i$ ou $\phi \geq \phi_p$; nous les avons indiquées sur la figure 18*. Ces schémas sont ainsi l'extension des représentations énergétiques classiques dans lesquelles la position du niveau de valence E_v de la particule chimisorbée par rapport au niveau de FERMÍ E_F fixe le type de chimisorption (liaison ionique quand $E_v > E_F$, cf. (62)); mais nous avons pu prolonger ces niveaux et effectuer le raccord jusqu'au sein du gaz.

III.6. DISTRIBUTION DE POTENTIEL DANS LA COUCHE DIFFUSE.

Nous appliquerons la théorie de GOUY-CHAPMAN à la gaine comprise entre le plan de HELMHOLTZ et le sein du plasma, le potentiel V_i apparaissant dans les conditions aux limites étant à peu près égal à V_o quand le recouvrement est nul. Remarquons que les électrochimistes n'ayant pas à leur disposition le niveau de référence naturel que constitue le niveau de FERMÍ, sont amenés à tracer les diagrammes de potentiel (et non d'énergie) en choisissant comme niveau zéro le potentiel intérieur au sein de l'électrolyte, c'est-à-dire à poser $V_p = 0$. Dans ces conditions V_i représente la barrière de potentiel $\phi - \phi_p$, une gaine d'ions se traduit par $V_i < 0$ et l'abaissement du travail de sortie par $V_i > V_o$. Représentées à la manière des électrochimistes (27), les gaines d'ions et d'électrons auraient l'aspect de la figure 19. Nous conserverons par la suite $V_p \neq 0$ avec $\phi - \phi_p = q (V_p - V_i)$

* Remarquons que dans ces figures, ce qui se passe entre 0 et 1000 Å n'est pas représenté puisque ϕ et ψ sont des grandeurs définies hors de portée des forces images.



Différentes possibilités de la jonction
métal - plasma

FIG.18 & 19

A l'équilibre thermodynamique, les concentrations n_x , n_x d'ions et d'électrons en un point x de la gaine sont donnés par la formule de BOLTZMANN, et l'équation de POISSON s'écrit :

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \sinh \psi \quad (89)$$

en posant :

$$\psi = \frac{q(V_p - V_x)}{kT}$$

et

$$\xi = \frac{x}{\lambda_D}$$

On intègre avec la condition $\frac{d\psi}{d\xi} = 0$ quand $\psi = 0$; il vient :

$$\frac{d\psi}{d\xi} = -2 \sinh \frac{\psi}{2} \quad (90)$$

puis, résultat donné par GOUY et CHAPMAN :

$$\psi = 4 \operatorname{Arg} \operatorname{th} B e^{-\xi} \quad (91)$$

$$= 2 \operatorname{Log} \frac{1 + B e^{-\xi}}{1 - B e^{-\xi}} \quad (92)$$

La valeur limite de ψ est :

$$\psi_1 = -\frac{\phi - \phi_p}{kT}$$

Dans le plan de HELMHOLTZ. (Pour $\theta = 0$ nous ferons $\phi = \phi_0$ et $x_1 = 0$). Comme x_1 est très petit, on peut poser :

$$\psi_1 = 4 \operatorname{Arg} \operatorname{th} B$$

d'où :

$$B = \operatorname{th} \frac{\psi_1}{4}$$

et la répartition de potentiel dans la gaine (exactement dans la couche diffuse) est donnée par

$$\psi = 4 \operatorname{Arg} \operatorname{th} \left[e^{-\xi} \operatorname{th} \frac{\psi_1}{4} \right]$$

d'où la formule donnée par AUER⁽²¹⁾ en 1960 :

$$\operatorname{th} \frac{\psi}{4} = e^{-\xi} \operatorname{th} \frac{\psi_1}{4} \quad (93)$$

et qui peut encore s'écrire :

$$x = \lambda_D \operatorname{Log} \frac{\operatorname{th} \frac{\phi - \phi_p}{4kT}}{\operatorname{th} \frac{\psi}{4}} \quad (94)$$

48.

Cette dernière formule a été donnée par LANGMUIR⁽³⁴⁾ en 1933, et par VON LAUE⁽⁶³⁾ en 1923 (cité par LANGMUIR).

On peut définir arbitrairement après NOTTINGHAM⁽⁶¹⁾ l'épaisseur de la gaine comme la distance à la paroi où $V_x - V_p$ est réduit au 1/40 de sa valeur initiale $V_i - V_p$ c'est-à-dire quand $\psi = \frac{\psi_i}{40}$

$$h = \lambda_D \log \frac{th \frac{\phi - \phi_p}{4kT}}{th \frac{\phi - \phi_p}{160kT}} \quad (95)$$

On remarque qu'avec la définition choisie, on obtient une valeur non nulle de h quand $\phi = \phi_p$, qui est, après avoir levé l'indétermination $\lambda_D \log 40$. L'épaisseur h est fournie en fonction de T et T_{ca} pour le tantale sur la figure 20, ainsi que la hauteur $\phi - \phi_p$ en eV pour le tungstène et le tantale (figures 21 et 22). On notera que $\phi - \phi_p$ dépasse rarement 1 eV.

On aurait pu également définir l'épaisseur de la gaine à partir de la longueur de DEBYE au voisinage de la surface

$$\begin{aligned} \lambda_s^2 &= \frac{\epsilon_0 kT}{(n_s + n_p)q^2} \\ &= \frac{\lambda_D^2}{ch \frac{\phi - \phi_p}{kT}} \end{aligned} \quad (96)$$

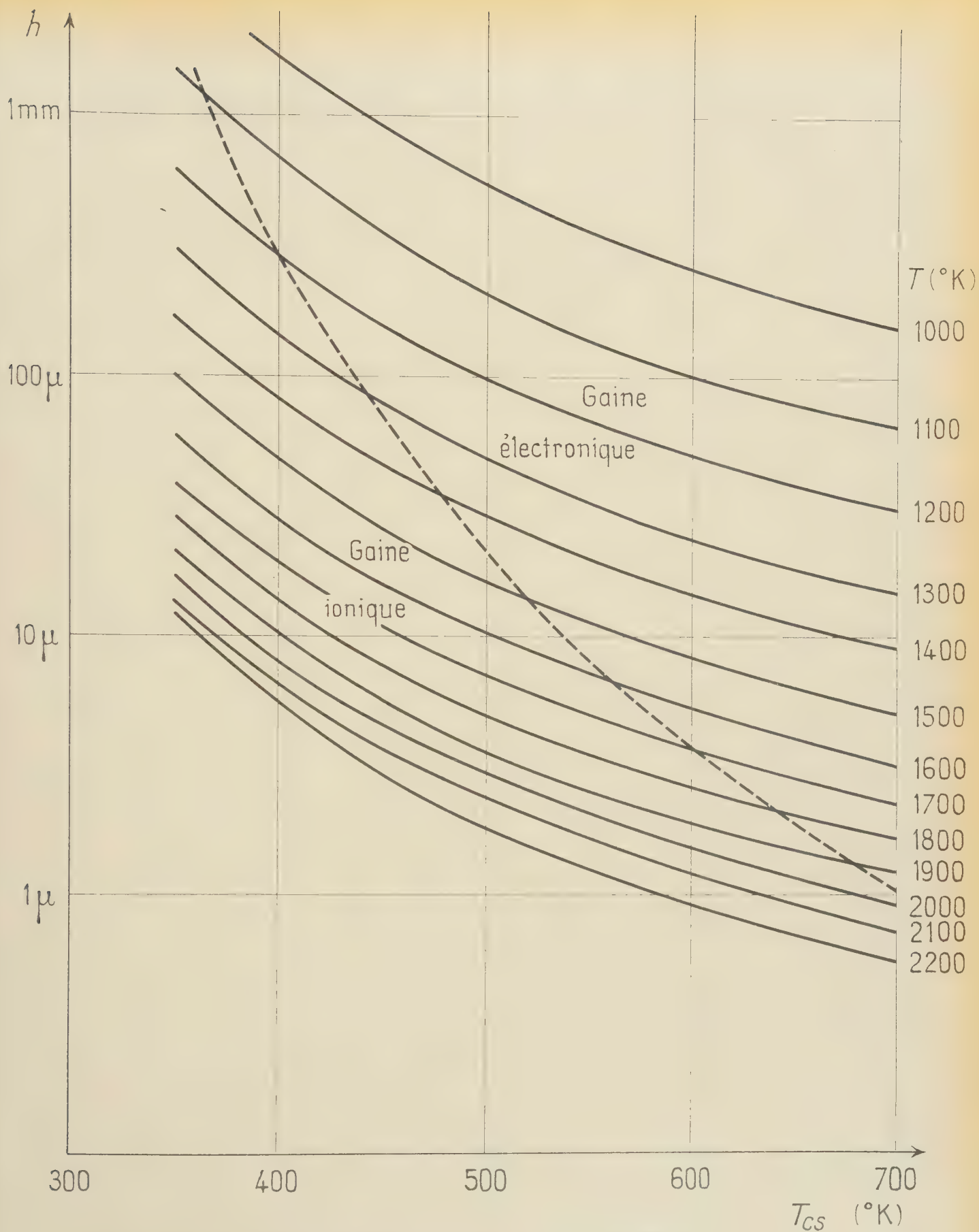
III.7. QUANTITE D'IONS ADSORBES DANS LA COUCHE DIFFUSE.

Appelons $\Gamma_i^{(q)}$ l'excès d'ions Ca^+ dans la gaine, au dessus de l'unité d'aire de la paroi

$$\Gamma_i^{(q)} = \int_{\alpha_i}^{\infty} (n_x - n_p) dx \quad (97)$$

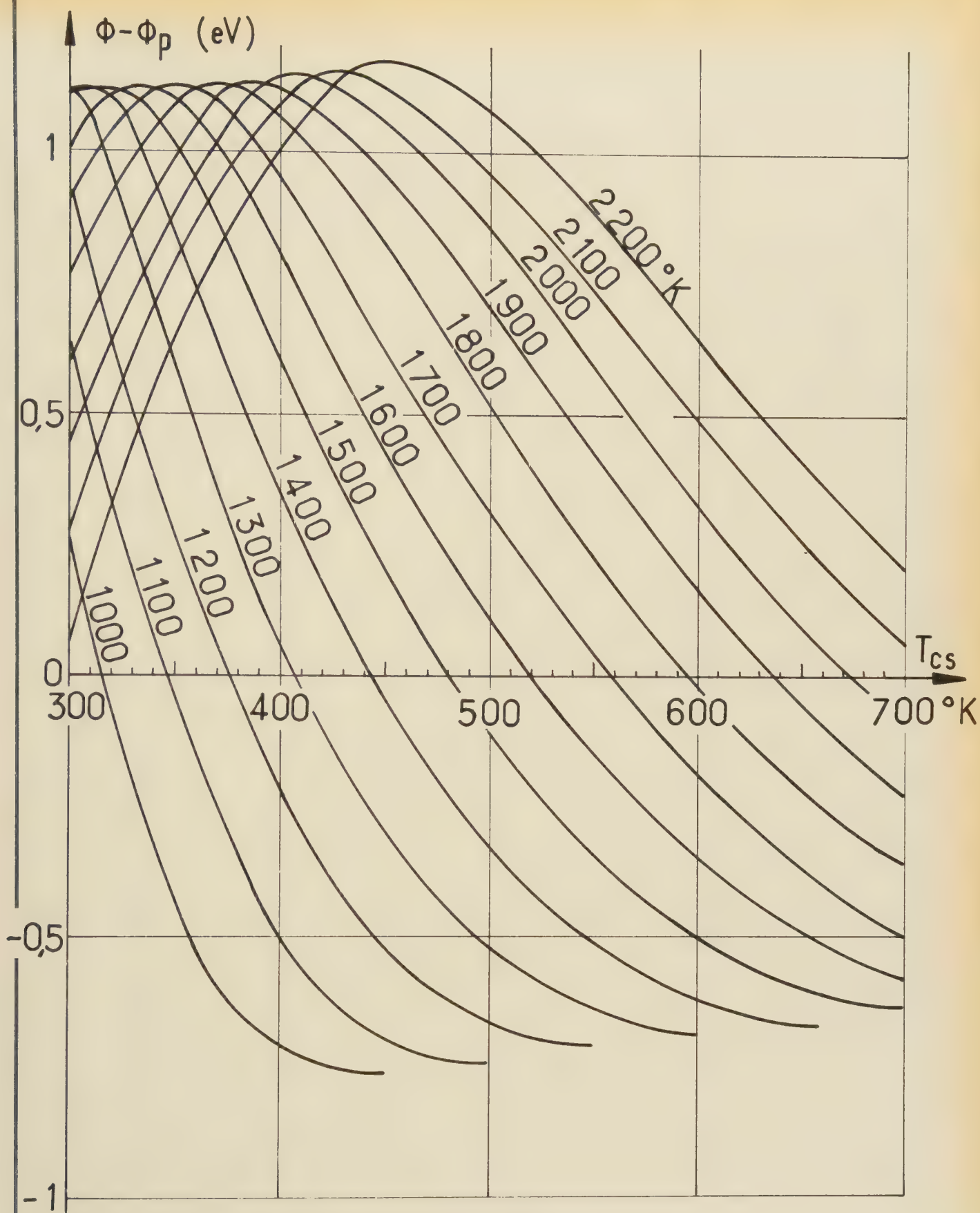
$\Gamma_i^{(q)}$ peut être positif ou négatif suivant qu'il s'agit d'une gaine d'ions ou d'une gaine d'électrons. Avec $n_x = n_p e^{\psi}$ et compte tenu de (90) il vient :

$$\Gamma_i^{(q)} = -n_p \lambda_D \left[e^{\frac{\phi - \phi_p}{2kT}} - 1 \right] \quad (98)$$



ÉPAISSEUR DE GAINÉ SUR LE TANTALE

FIG. 20



HAUTEUR EN eV DES GAINES SUR
LE TUNGSTÈNE

FIG. 21

ou encore :

$$\Gamma_i^{(q)} = \left(\frac{2\varepsilon_0 kT}{q^2} \right)^{1/2} (n_s^{1/2} - n_p^{1/2}) \quad (99)$$

formules données par LANGMUIR⁽³⁴⁾ en 1933. On retrouve bien le fait que le signe de $\Gamma_i^{(q)}$ dépend de celui de $\phi - \phi_p$. On obtiendrait des formules équivalentes pour $\Gamma_e^{(q)}$ avec n_s au lieu de n_p .

L'épaisseur de la gaine étant très faible, l'adsorption d'ions dans la couche diffuse n'est jamais bien élevée. Si nous reprenons l'exemple du contact à $T = 2000^\circ\text{K}$ entre du tungstène et un plasma de césium défini par $T_c = 390^\circ\text{K}$ ($\phi = \phi_0 = 4,6 \text{ eV}$, $n_s = 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $n_p = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $n_p = 7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) il vient :

$$\Gamma_e = -3,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$$

$$\Gamma_i = 9,6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$$

C'est relativement peu, puisque pour un recouvrement aussi faible que $\theta = 0,01$ on aurait déjà $3,5 \cdot 10^{12}$ ions Cs^+ chimisorbés par cm^2 .

Au total la charge électrique dans la gaine, au dessus de chaque unité d'aire est :

$$\sigma^{(q)} = q(\Gamma_i - \Gamma_e)$$

c'est-à-dire :

$$\sigma^{(q)} = (2\varepsilon_0 kT)^{1/2} (n_s^{1/2} - n_p^{1/2}) \quad (100)$$

III.8. CHARGE SUPERFICIELLE DU METAL.

Quand il n'y a pas d'adsorption spécifique ($\theta = 0$), le métal porte une charge égale en grandeur et de signe opposé à celle ci-dessus. On peut d'ailleurs le retrouver directement à partir du champ à la surface*

* Maintenant que nous connaissons le champ superficiel nous pouvons vérifier que l'effet d'électrostriction des neutres (40) est bien négligeable. Dans l'exemple

En supposant qu'il n'y ait pas de dipôles en surface qui créeraient un champ supplémentaire, on a $E = - \left(\frac{dV}{dx} \right)_{x=0} = - \frac{dV}{d\psi} \left(\frac{d\psi}{d\xi} \right)_0 \frac{d\xi}{dx}$

D'où en tenant compte de (90)

$$\sigma^{(m)} = - \frac{2\varepsilon_0 kT}{q\lambda_D} \ln \frac{\phi - \phi_p}{2kT} \quad (101)$$

On a donc bien $\sigma^{(m)} = -\sigma^{(g)}$, et le métal porte une charge nulle quand il n'y a pas de gaine.

Par contre dès qu'il y a une couche d'ions chimisorbés à la surface, la neutralité électrique s'écrit :

$$\sigma^{(m)} = \sigma^{(\sigma)} + \sigma^{(g)} \quad (102)$$

et puisque $\sigma^{(\sigma)}$ est positif (ions Cs^+), le métal ne peut porter une charge nulle qu'en présence d'une gaine diffuse d'électrons ($\phi < \phi_p$). De plus l'adsorption dans la couche diffuse n'étant jamais importante, $\sigma^{(\sigma)}$ doit être très faible. Il existe donc deux possibilités :

- Soit $\theta \neq 0$: il y a très peu d'ions adsorbés et $\phi = \phi_0 > E_i$, on doit donc avoir $\phi_p > \phi_0$ ce qui ne peut se produire qu'à haute température et basse pression. Par exemple pour $T = 2200^\circ K$, $T_{cs} = 273^\circ K$, on a $n_p = 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $\phi = \phi_0 = 4,6 \text{ eV}$ d'où $n_s = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et $n_s = 7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$. On obtient $\Gamma_e = 4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ et $\Gamma_i = -10^7 \text{ cm}^{-2}$. Il faut donc $3 \cdot 10^7 \text{ ions/cm}^2$ pour neutraliser la charge dans la gaine, soit $\theta = 10^{-7}$.

choisi (tungstène à $2000^\circ K$, $T_{cs} = 390^\circ K$) on a :

$$E_s = \frac{q}{\varepsilon_0} (\Gamma_i - \Gamma_e) = 1,7 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$$

En prenant pour la polarisabilité du césium $\alpha = 48 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$ (64) il vient :

$$n_{os} = n_0 (1 + 5 \cdot 10^{-4})$$

Cet effet est donc bien négligeable ici.

- Soit θ élevé : l'adsorption spécifique se faisant essentiellement sous forme de neutres* on peut avoir $\sigma^{(s)} = -\sigma^{(g)}$. Il serait intéressant de rechercher si ce point ne correspond pas à $\theta = 0,67$ et au minimum du travail de sortie.

III.9. TENSION SUPERFICIELLE EXERCÉE PAR LA COUCHE DIFFUSE.

Les concentrations n'étant pas uniformes au voisinage de la surface, la gaine exerce sur la paroi une tension superficielle, qui est par définition^(22,55,66) la force totale exercée sur un élément de surface perpendiculaire à la paroi, de largeur unité et s'étendant à travers la gaine. Ce calcul a été fait par VON LAUE⁽⁶⁷⁾ dans le cas de l'équilibre métal-gaz d'électrons, et a été généralisé par LANGMUIR⁽³⁴⁾ pour le cas d'un plasma.

Examinons les conditions d'équilibre de la paroi métallique : elle est soumise à une pression électrostatique $P_s = \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0}$ qui s'écrit à l'aide de (100) et en tenant compte de (39) :

$$P_s = (+n_s + n_s - 2n_p) kT \quad (103)$$

elle est donc exactement compensée par la surpression qu'exerce la gaine.

Par contre, sur un petit élément de surface perpendiculaire à la paroi et situé à la cote x , la surpression $P_x = (+n_x - n_p) kT + (-n_x - n_p) kT$ s'ajoute à la pression $-\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2$ qu'exercent entre elles les lignes de force (cf. annexe 5). Ainsi la force totale exercée sur une telle surface de largeur unité et s'étendant à travers la gaine est :

$$\gamma = (\Gamma_e + \Gamma_i) kT + \int_0^\infty \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 dx$$

* On admet ici que l'ionicté de la liaison décroît quand θ augmente, donc que la charge de la couche chimisorbée croît de $\theta = 0$ jusqu'à un maximum pour décroître ensuite.

Le deuxième terme est l'énergie électrostatique U_e stockée au dessus de chaque unité d'aire de la paroi. Compte tenu de (90) et (99) on trouve :

$$U_e = (\Gamma_e + \Gamma_i) kT \quad (104)$$

La tension superficielle exercée par la couche diffuse est donc le double de l'énergie électrostatique emmagasinée* :

$$\gamma = 2 kT (\Gamma_e + \Gamma_i) \quad (105)$$

ou encore, formule donnée par LANGMUIR :

$$\gamma = \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{q} (2 kT)^{3/2} (n_s^{1/4} - n_s'^{1/4})^2$$

Pour revenir à un exemple précédent ($T = 2000^\circ K$, $T_c = 390^\circ K$) on aurait pour du tungstène :

$$\gamma = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ erg/cm}^2$$

ce qui est très faible devant la tension superficielle du tungstène pur :

$\gamma_0 \approx 4000 \text{ erg/cm}^2$ (39). Ce n'est qu'en présence d'adsorption spécifique que la tension superficielle est susceptible de grandes variations.

Cette tension superficielle exercée par la couche diffuse vient diminuer celle du métal pur; elle s'annule quand le plasma arrive directement en contact avec la paroi ($\Gamma_e = \Gamma_i = 0$) au moment où $\sigma^{(g)} = 0$. S'il n'y a pas d'adsorption on a $\sigma^{(m)} = 0$, et on peut dire que comme dans l'électrocapillarité, (cf. annexe 5) la tension superficielle du métal est maximale (égale à γ_0) au moment où sa charge superficielle est nulle.

III.10 VARIANCE DU SYSTEME.

On sait que les films superficiels peuvent se présenter sous plusieurs phases : films gazeux, liquides, mésomorphes, solides (65) et les isothermes donnant la pression superficielle du film $\Pi = \gamma_0 - \gamma$ en fonction de l'aire par atome ou molécule adsorbée sont tout à fait semblables aux courbes d'ANDREWS avec palier de liquéfaction et point critique.

* Remarquons que l'énergie totale accumulée dans la gaine est :

$$U_e = \frac{5}{2} kT (\Gamma_e + \Gamma_i) \quad (106)$$

obtenue en ajoutant à U_e l'énergie cinétique des charges adsorbées.

LANGMUIR a montré expérimentalement en 1932⁽⁶⁸⁾ que le césium pouvait être adsorbé à la surface du tungstène sous deux phases : une phase diluée (gazeuse) et une phase concentrée (liquide); il a étudié la variance du système, nombre de variables intensives nécessaires pour fixer toutes les propriétés du système, et a étendu cette notion aux régimes stationnaires⁽⁶⁹⁾ (en présence d'un champ électrique). Il suppose que toutes les propriétés de la phase superficielle dépendent de $C + E + 1$ degrés de libertés, même en dehors de l'équilibre, C étant le nombre de constituants autres que l'adsorbat, E le degré de liberté correspondant à l'application d'un champ électrique extérieur ($E = 1$ ou $E = 0$ suivant qu'un champ électrique est imposé ou non). Si P_v est le nombre de phases volumiques, P_s le nombre de phases superficielles, S le nombre de type de surfaces (différant par leur structure ou leur composition, il obtient la variance à l'équilibre:

$$F_0 = C + S - P_v - P_s + 2 \quad (107)$$

En régime stationnaire il ajoute un degré de liberté par source d'énergie nécessaire au maintien du régime :

$$F = F_0 + \Delta F$$

En prenant pour le cas du césium sur le tungstène $C = 1$, $S = 1$, $P_v = 2$ LANGMUIR obtient :

$F_0 = 1$ s'il y a une seule phase superficielle.

$F_0 = 0$ s'il y a deux phases superficielles.

Pour un fil de tungstène chaud dans de la vapeur de césium (déséquilibre thermique) il ajoute un degré de liberté; puis un autre en présence d'un champ électrique, ce qui lui permet d'obtenir $F = 3$ pour l'extraction d'ions ou d'électrons avec une seule phase superficielle, conformément à l'expérience : l'état du système est alors défini par le champ E , les températures T du fil, et T_c du bain de césium. Cependant les variances F_0 sont manifestement fausses.

En 1932 DEFAY avait déjà donné une expression analogue à (107) pour la variance d'un système capillaire plan à l'équilibre (cf.⁽⁶⁵⁾), mais avec une interprétation différente si :

C est le nombre de constituants.

r' le nombre de réactions chimiques distinctes.

φ le nombre de phases volumiques.

54.

ψ le nombre de phases superficielles.

Δ le nombre d'espèces de surface (caractérisées par les phases volumiques qu'elles séparent).

La variance w du système est égal au nombre de variables intensives (la température et les concentrations de chaque constituant dans toutes les phases en présence, soient $\Delta + c\varphi + c\psi$ variables intensives) diminué du nombre des relations qui les lient, soit :

$$w = (c - r') + 2 - \varphi - (\psi - \Delta) \quad (108)$$

Nous généraliserons ce résultat aux équilibres électrochimiques : on peut dire que dans le cas du contact tungstène-plasma de césium, il y a deux phases volumiques ($\varphi = 2$), la phase métallique et la phase gazeuse, une seule espèce de surface ($\Delta = 1$), tungstène-plasma de césium, et cinq constituants ($c = 5$) : w^+ , w , e , Ca^+ , Ca liés par deux réactions chimiques indépendantes :



Ces deux réactions correspondent à deux lois d'action de masse qui n'impliquent pas la neutralité électrique. Il faut donc à l'équilibre thermodynamique ajouter une condition supplémentaire de neutralité du système et nous prendrons donc $r' = 3$

Dans ces conditions le système est divariant quand il n'y a qu'une phase superficielle : on peut fixer la température T et la pression P du plasma de façons indépendantes, les autres grandeurs et en particulier le recouvrement sont fixés; s'il y a deux phases superficielles le système est monovariant : le choix de la température fixe la pression P du plasma à laquelle les deux phases superficielles coexistent, ainsi que les recouvrements ϑ_1 et ϑ_2 dans ces deux phases.

En régime stationnaire, la neutralité électrique n'est plus exigée; le système est trivariant avec une phase superficielle, et est déterminé par le choix de E, P, T par exemple; il est divariant en présence de deux phases superficielles, le choix de E et P fixe la température T à laquelle peuvent coexister les deux phases (coexistence observable si l'on évite les phénomènes métastables).

III.11. RELATION ENTRE LES CHALEURS D'ADSORPTION.

Ecrivons la loi de SAHA au voisinage de la surface sous la forme :

$$\log P_e + \log P_i - \log P_o = \log K_p$$

dérivons par rapport à T et appliquons les formules de CLAPEYRON* et de VAN'T HOFF. Nous obtenons la relation suivante entre les "chaleurs latentes d'évaporation" des électrons, des ions et des neutres.

$$L_e + L_i - L_o = Q_p \quad (109)$$

Cette formule a été donnée et vérifiée expérimentalement par LANGMUIR⁽³⁴⁾ en 1933 après SCHOTTKY (1920).

En fait cette relation n'est qu'approchée, car on a négligé les volumes moléculaires de la phase superficielle devant ceux de la phase gazeuse dans la formule "de CLAPEYRON". On le vérifie immédiatement en remarquant que la relation (109) est une forme de la loi de HESS : les chaleurs de réaction à pression ou à volume constant sont indépendantes des moyens utilisés pour réaliser les transformations. Ainsi la chaleur nécessaire pour "évaporer" un neutre et l'ioniser à la surface est la même que la chaleur nécessaire pour ioniser à la surface un atome neutre et "évaporer" l'ion et l'électron :

$$L_e + L_i + Q'_p = L_a + Q_p \quad (110)$$

Cette chaleur d'ionisation Q'_p est très faible.

III.12. RELATION ENTRE LES TRAVAUX DE SORTIE ELECTRONIQUE, IONIQUE ET ATOMIQUE.

Réalisons le cycle de transformation suivant : "évaporons" un atome neutre adsorbé, ionisons-le à la pression P , "condensons" l'électron et l'ion et recombinaisons-les à la surface. On a ainsi décrit un cycle réversible et le premier principe indique que la somme du travail reçu $(\phi_a + E_i - \phi_e - \phi_i - E'_i)$

* En toute rigueur la dérivation doit se faire à adsorption constante : on modifie la température T et on règle le volume offert au gaz de façon à maintenir l'adsorption constante. La relation $\left(\frac{\partial}{\partial T} \log P_o\right)_{P_o} = \frac{L_o}{kT^2}$ porte le nom de formule de TITOFF et L_a est la chaleur d'adsorption à pression constante. ⁽⁶⁵⁾

et de la chaleur reçue $(L_a + Q_p - L_e - L_i - Q_p')$ est nulle, d'où :

$$\boxed{\phi_e + \phi_i + E_i' = \phi_a + E_i} \quad (111)$$

Le travail effectué contre la charge d'espace par l'ion s'est annulé avec celui effectué par l'électron.

Ce cycle est très souvent utilisé, c'est BECKER⁽⁸⁾ qui le premier en 1929 y a introduit l'énergie E_i' d'ionisation superficielle, terme qui est très souvent omis.

En comparant avec (86) et en négligeant les termes correctifs ΔE_i et E_i' on constate que le travail de sortie d'un trou est :

$$\boxed{\varphi = \phi_i - \phi_a} \quad (112)$$

comme on pouvait s'y attendre, étant donné la définition du potentiel chimique d'un trou : $\mu_t = \mu_o - \mu_i$

III.13. RETOUR SUR LA FORMULE DE SAHA-LANGMUIR.

Cette formule que nous avons établie plus haut à l'aide du travail de sortie des trous, a été obtenue par LANGMUIR^{*(70)} en portant dans la loi d'action de masse de SAHA⁽⁴²⁾ écrite pour le voisinage du métal, la concentration n_s (cf. formule (27)) d'électrons en équilibre avec cette surface. Il vient ainsi, avec $\frac{q_i}{q_o} = \frac{1}{2}$ dans le cas des alcalins :

$$\boxed{\frac{n_s}{n_o} = \frac{1}{2} e^{\frac{\phi - E_i}{kT}}} \quad (113)$$

relation représentée sur la figure 23.

* En fait LANGMUIR⁽³⁴⁾ reconnaît l'antériorité de VON LAUE⁽⁶³⁾ "qui a montré théoriquement en 1923 que les concentrations d'atomes, d'électrons et d'ions en équilibre avec un métal chauffé, ne peuvent être indépendantes les unes des autres, mais doivent être liées de façon à retrouver le degré d'ionisation dans la phase vapeur en accord avec la loi de SAHA".

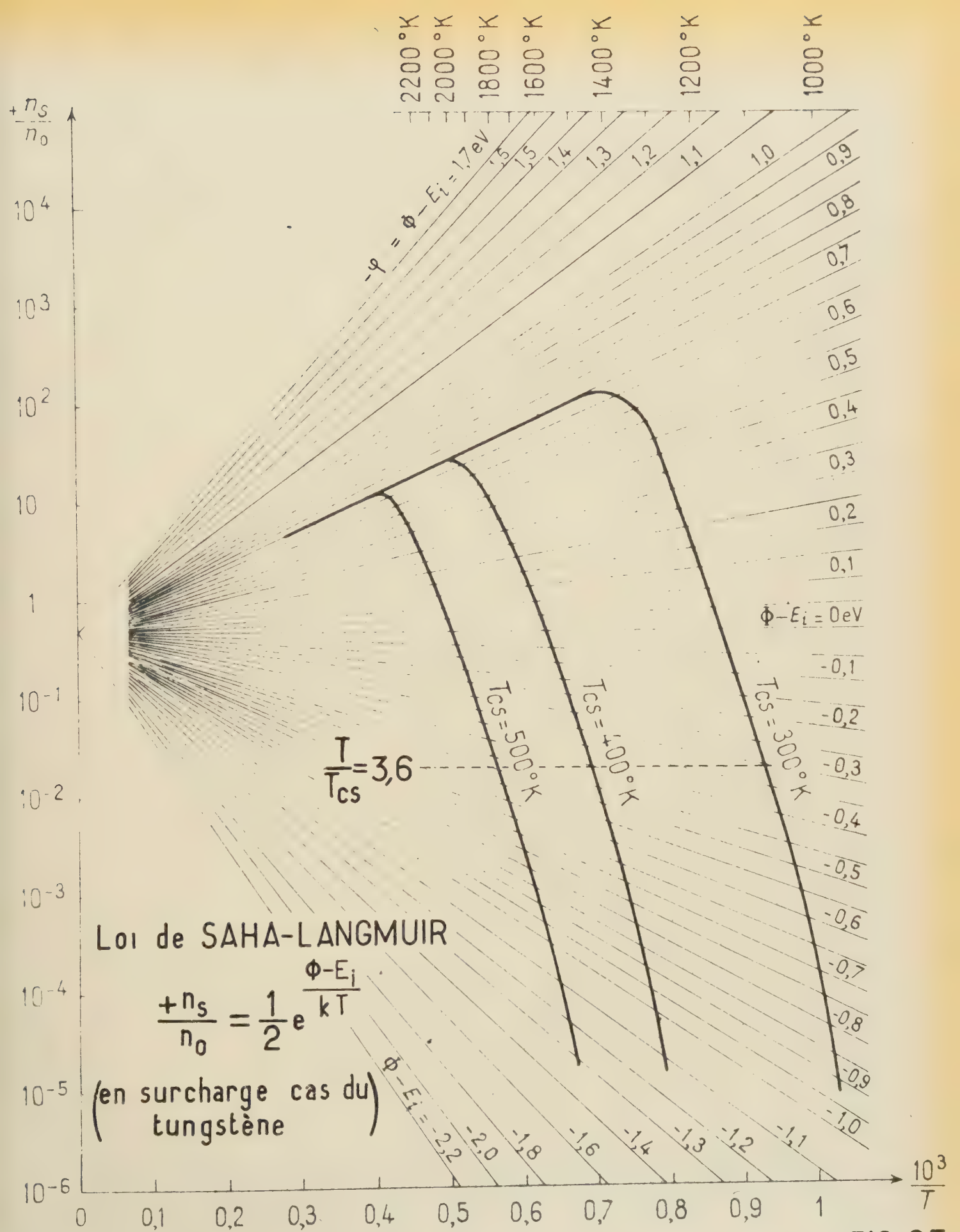
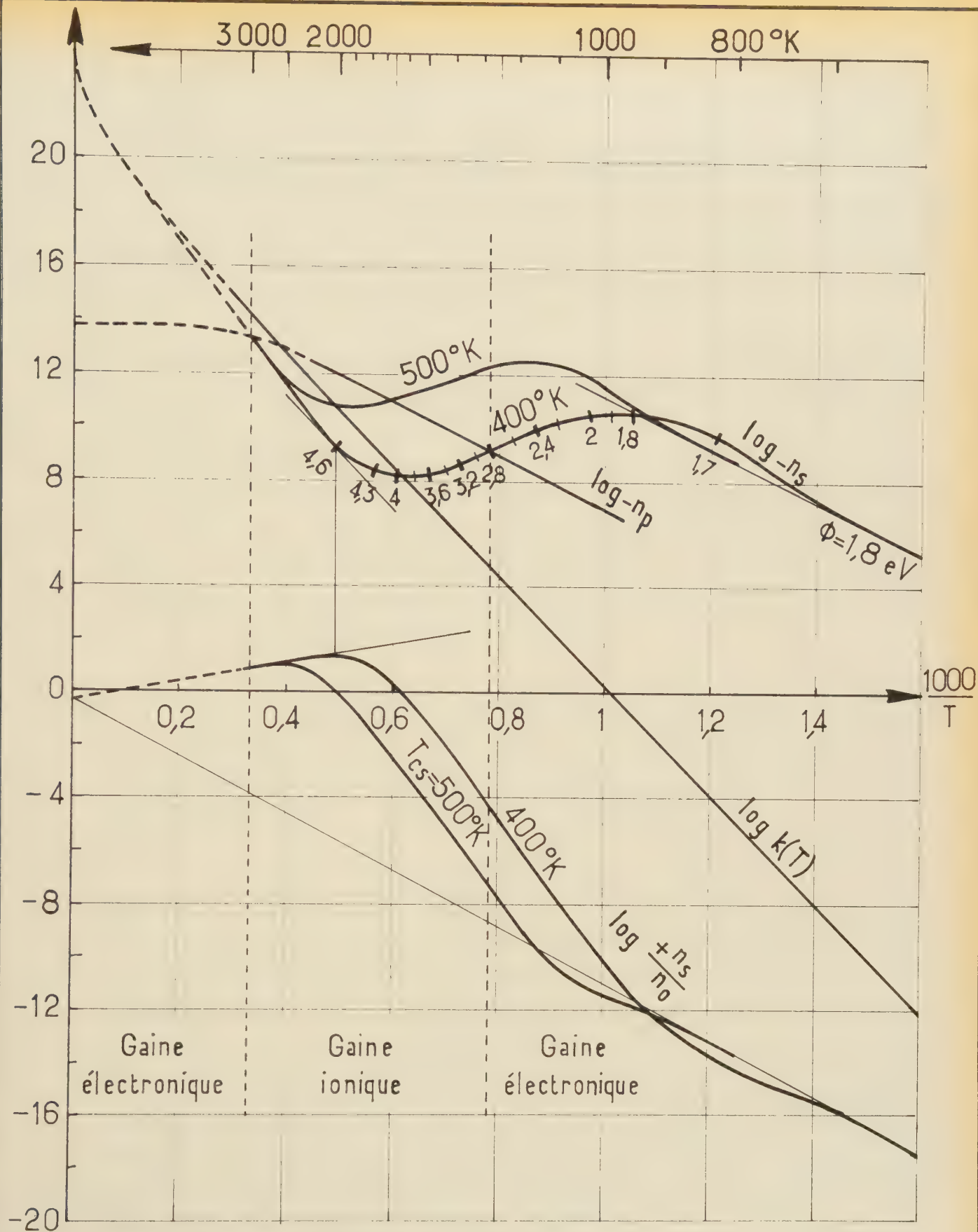


FIG.23



RELATIONS ENTRE $\frac{+n_s}{n_0}$ ET $-n_s$ (courbes de Langmuir)
Exemple: cas du Tungstène pour $T_{cs} = 400$ et 500°K

FIG. 24

Cette formule donne également le rapport $\frac{+V_s}{V_o}$ des densités de flux d'ions et de neutres émis ou reçus par la paroi*, car bien que, dans la gaine, les ions soient soumis à un champ électrique accélérateur ou retardateur, ils sont émis avec la même vitesse thermique.

En tenant compte de la variation de ϕ avec T et T_{c4} on a représenté sur la figure 23, dans le cas du tungstène, la variation du rapport $\frac{+n_s}{n_o}$ à T_{c4} constant; on voit qu'à température T croissante, ce rapport croît d'une façon à peu près exponentielle avec $\frac{1}{T}$ jusqu'à une température où le recouvrement s'annule, et où le travail de sortie reste constamment égal à ϕ_o . Sur le graphique, on se déplace alors sur une droite $\phi_o - E_i = C^0$, et le rapport $\frac{+n_s}{n_o}$ décroît suivant une loi exponentielle (du moins pour le couple W-Cs où $\phi_o > E_i$; pour $\phi_o < E_i$ ce rapport continuerait à croître).

Ces courbes sont évidemment en relation directe avec les courbes dites "en S" de LANGMUIR^(70,58,41) comme on peut le voir sur la figure 24 où on a représenté (pour $T_{c4} = 400^\circ K$ et $500^\circ K$), simultanément, en fonction de $\frac{1}{T} : \log n_s$, (courbes en S), $\log \frac{+n_s}{n_o}$ et $\log K_c$ vérifiant la relation

$$\log \frac{+n_s}{n_o} + \log n_s = \log K_c$$

* Dans un gaz isotrope, le flux de molécules frappant par seconde l'unité d'aire d'une paroi est égal à celui qui en repart et est lié à la concentration n au sein du gaz par

$$v = n \bar{v} = n \left(\frac{kT}{2\pi M} \right)^{1/2}$$

C'est également la densité de flux aléatoire circulant au sein de ce gaz. Mais de même que dans une atmosphère isotherme le flux au voisinage du sol diffère du flux en haute altitude, de même les densités de flux d'ions ou d'électrons reçus ou émis par la paroi diffèrent des flux aléatoires $+V_p$, $-V_p$ au sein du plasma. Ainsi le flux total de césium reçu par la paroi :

$$V_a = +V_s + V_o$$

Quand T croît, le travail de sortie initialement égal à celui du césium pur ($\phi = 1,8 \text{ eV}$) passe par un minimum ($\phi = 1,7 \text{ eV}$) puis commence à croître; d'abord lentement, de telle sorte que $\frac{\phi(T)}{T}$ reste décroissant : n_s croît et atteint son maximum pour $\frac{\phi}{T}$ minimal ($\phi = 1,8 \text{ eV}$ et non ϕ minimal); puis $\phi(T)$ croît plus vite que kT et n_s diminue; enfin $\frac{\phi(T)}{T}$ redécroît et atteint la valeur $\phi_0 = 4,6 \text{ eV}$ du tungstène pur.

$\frac{n_s}{n_0}$ ne peut être décroissant avec la température que si n_s croît plus vite que K_c ; ce qui finit toujours par se produire à haute température quand $\phi_0 > E_i$; augmenter alors la température provoque une diminution du rapport ions/neutres au voisinage de la surface.

Sur cette même figure, on a également tracé $\log n_p$ (pour $T_{cs} = 400^\circ\text{K}$) et l'on voit que quand T croît on passe d'une gaine électronique à une gaine ionique, puis à nouveau, aux très hautes températures à une gaine électronique.

Remarque 1 :

Puisque le degré d'ionisation β est généralement très faible au sein du plasma on peut confondre n_0 et n_g (ou v_0 et v_g) comme on l'a fait dans la loi de SAHA, ce qui permet de représenter pour l'équilibre tungstène-plasma de césium :

- Figure 25 la concentration n_s d'ions au voisinage de la surface.

- Figure 26 le flux v_s d'ions Cs^+ reçus ou émis par cm^2 de surface

diffère du flux aléatoire de césium dans le plasma :

$$v_g = v_p + v_0$$

comme la concentration totale de césium au voisinage de la paroi :

$$n_a = n_s + n_0$$

différerait de la concentration totale dans le plasma :

$$n_g = n_p + n_0$$

- Figure 27 le flux total ν_a de césium reçu ou émis par cm^2 de surface. On remarque sur la figure 26 que ν_s peut être très supérieur à ν_g d'où l'existence de bosses sur la figure 27 vers les basses températures ($T < 1800^\circ\text{K}$), phénomène qui permet d'interpréter certains aspects de l'ionisation de surface. (cf. chapitre IV).

Remarque 2 :

Au lieu du rapport ν_s/ν_a formons le rapport

$$\beta_s = \frac{\nu_s}{\nu_a} = \frac{1}{1 + 2e^{-\frac{\phi - E_i}{kT}}} = \frac{\nu_s}{\nu_a} \quad (114)$$

représenté sur la figure 28 en fonction de T et de $\phi - E_i$; on a porté en surcharge* sur cette figure les valeurs correspondantes au cas de l'équilibre tungstène-plasma de césium pour $T_{ca} = 300, 400, 500^\circ\text{K}$.

Cet abaque donne évidemment les mêmes indications que celui de la figure 23, il est même moins précis quand $\beta_s \rightarrow 1$, mais c'est celui généralement donné de la loi de SARA-LANGMUIR, rapport du flux d'ions ν_s émis par une paroi en fonction du flux d'atomes ν_a reçu. L'erreur fréquemment commise consiste à prendre à l'équilibre thermodynamique, pour ν_a ou n_a les valeurs ν_g ou n_g calculées au sein du plasma. L'erreur n'est toutefois importante que si la gaine est très riche en ions (c'est-à-dire quand $\beta_s \rightarrow 1$) sinon quand $\nu_s \ll \nu_a$ on a $n_a \approx n_g \approx n_0$.

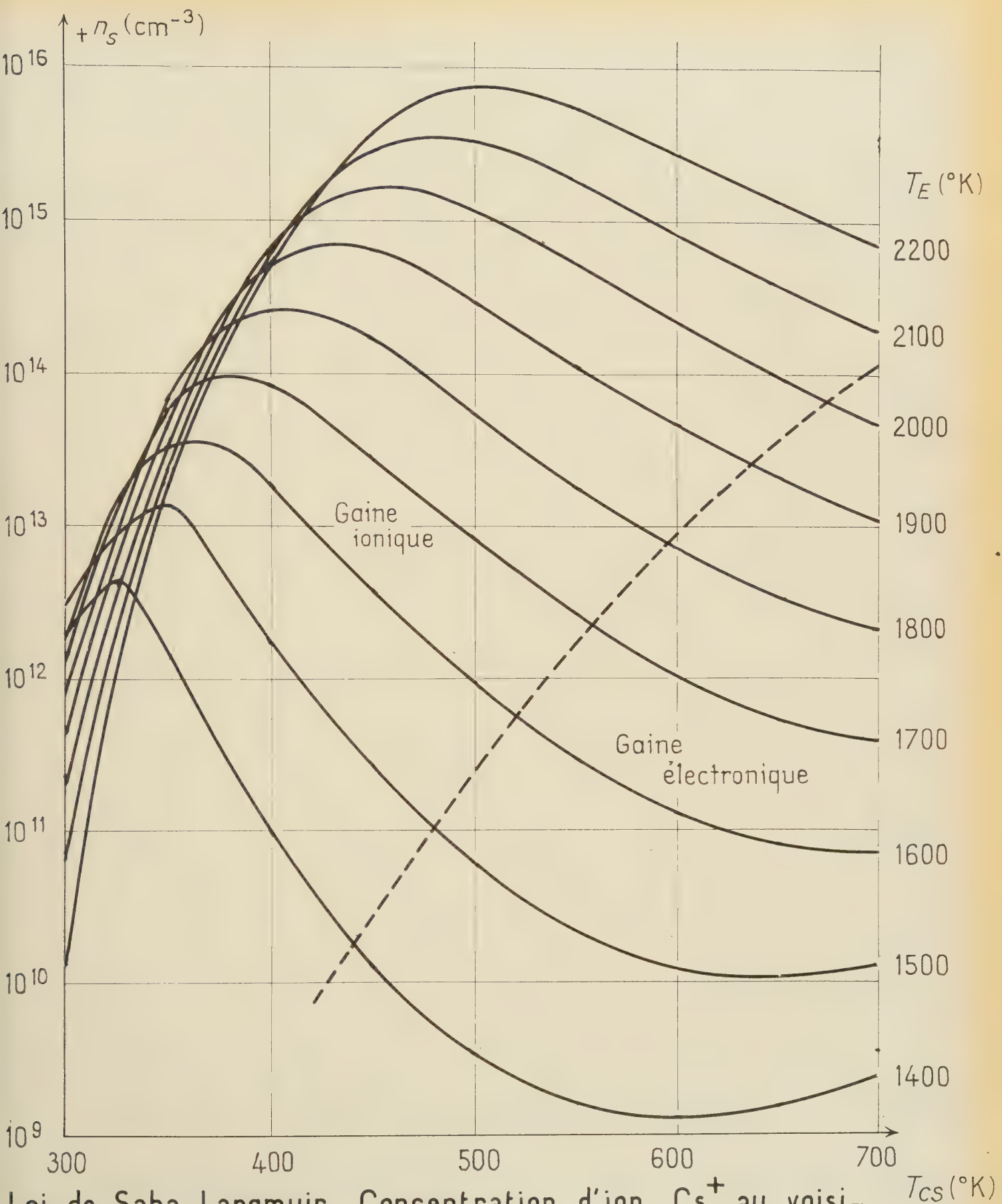
L'intérêt de cette représentation provient du fait que, comme nous le verrons au chapitre suivant, la formule (114) reste valable hors de l'équilibre thermodynamique quand un flux ν_a d'atomes neutres est envoyé sur une plaque chauffée et que tous les ions émis sont extraits (il n'y a donc plus de gaine). On voit alors que pour $\phi - E_i > 0,5 \text{ eV}$, l'ionisation du faisceau de neutres est totale.

* Remarquons que ν_a varie le long de ces courbes.

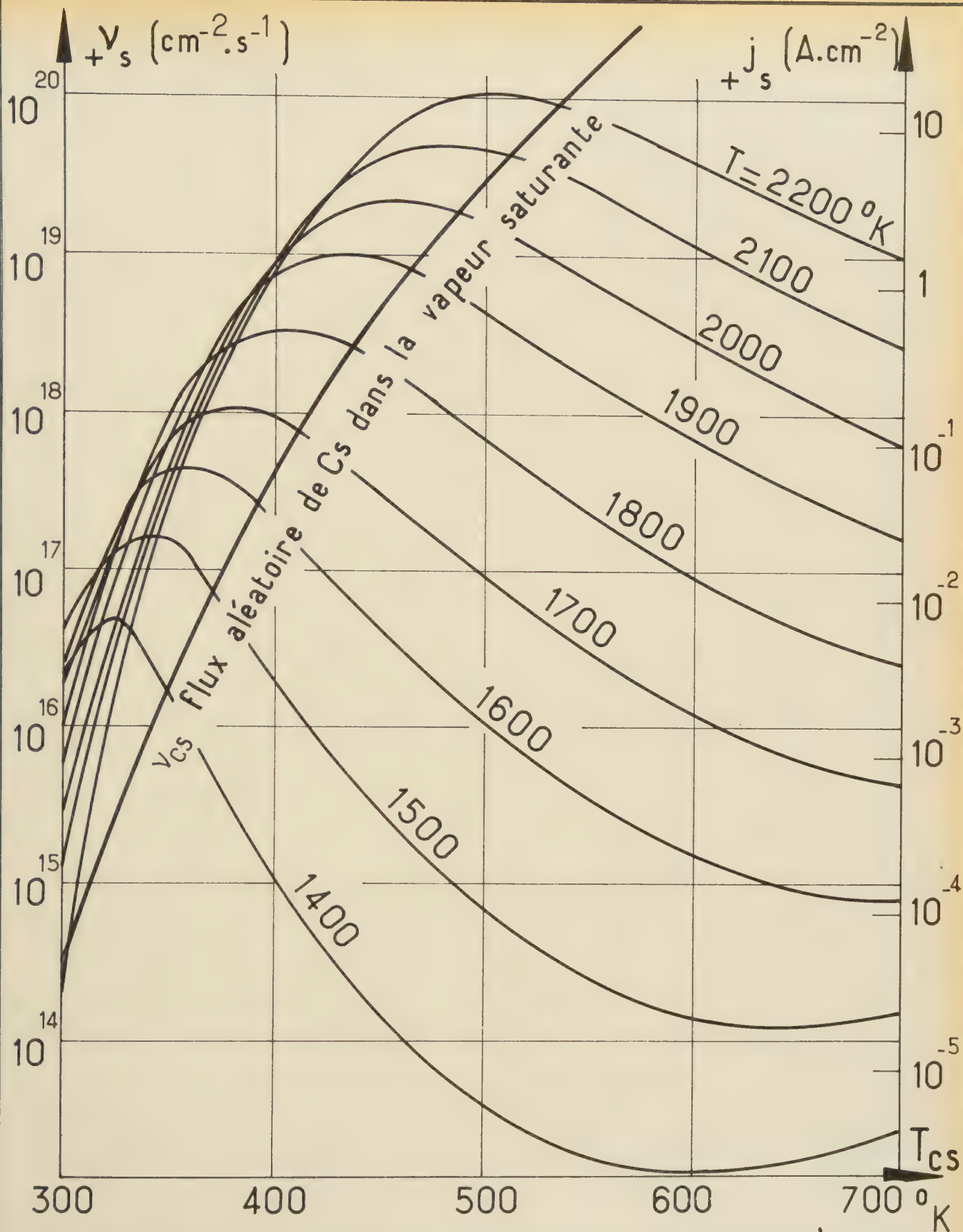
Remarque 3 :

L'étude de l'équilibre métal-plasma nous permet de conclure que la concentration au centre d'une enceinte sera donnée par la loi de SAHA si la dimension D de l'enceinte est grande devant la longueur de DEBYE λ_D , et par la loi de SAHA-LANGMUIR si $D \ll \lambda_D$. Dans cette analyse le libre parcours moyen n'intervient pas. Examinons en effet le cas d'une enceinte où $\lambda_D \ll D \ll \lambda$. Les collisions se font uniquement sur les parois, mais il existe néanmoins une gaine dans laquelle le potentiel varie; les concentrations au voisinage de la surface sont données par la loi de SAHA-LANGMUIR et varient suivant la formule de BOLTZMANN jusqu'à la "limite" de la gaine où les concentrations d'ions et d'électrons deviennent égales et obéissent à la loi de SAHA (s.s.) Dans la gaine le potentiel moyen et les concentrations sont liées par la formule de POISSON-BOLTZMANN, concentrations et potentiel moyen étant bien entendu définis, comme dans tout le texte, comme des moyennes dans le temps : les ions et les électrons décrivent des paraboles dans la gaine et, si l'on observe un élément de volume pendant un temps Δt suffisamment long, il est possible d'y définir des concentrations moyennes $+n_x$ et $-n_x$ donc une charge moyenne et un potentiel moyen.

-:-:-

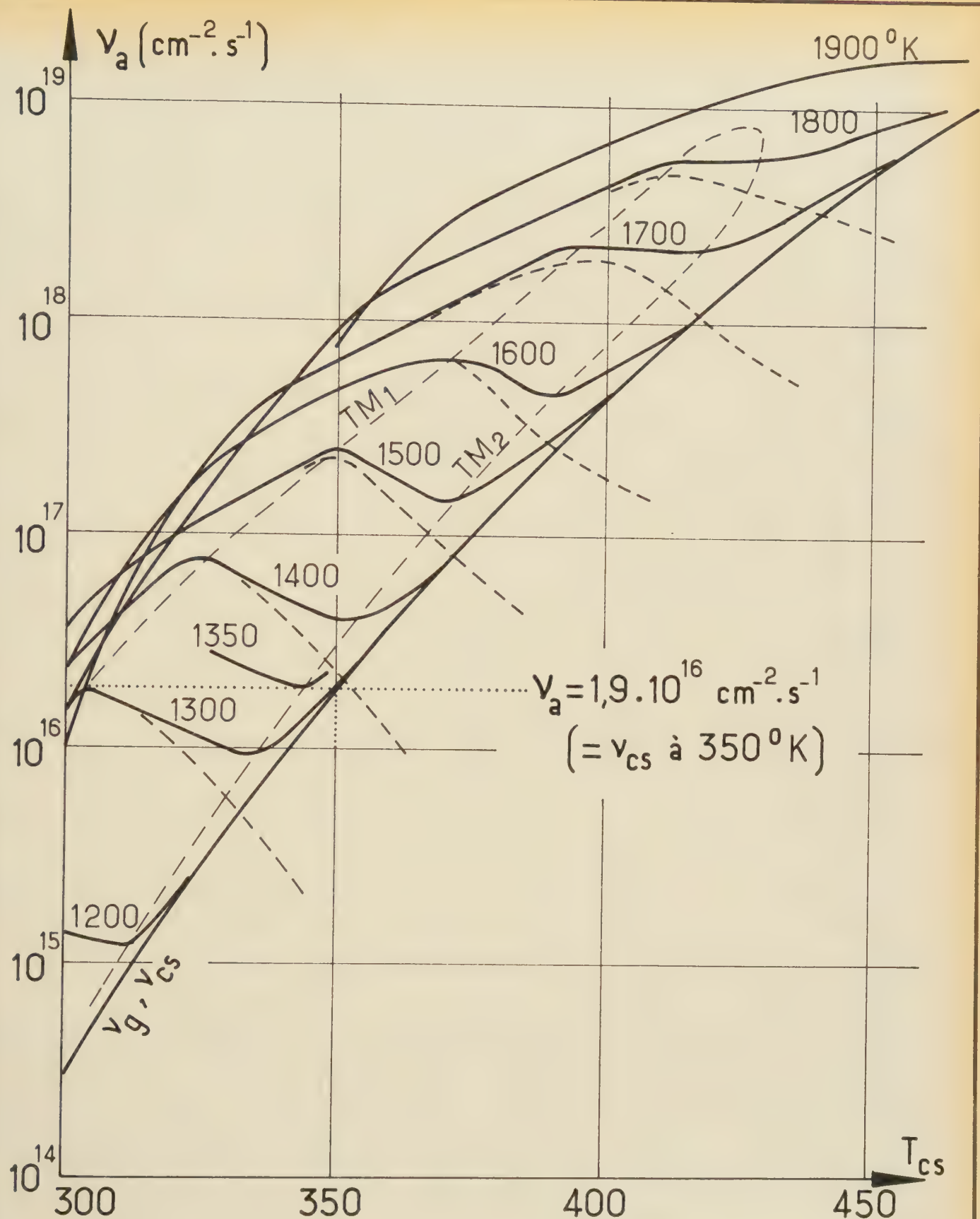


Loi de Saha-Langmuir. Concentration d'ion Cs^+ au voisinage d'une surface de tungstène en équilibre thermodynamique avec un plasma de Césium



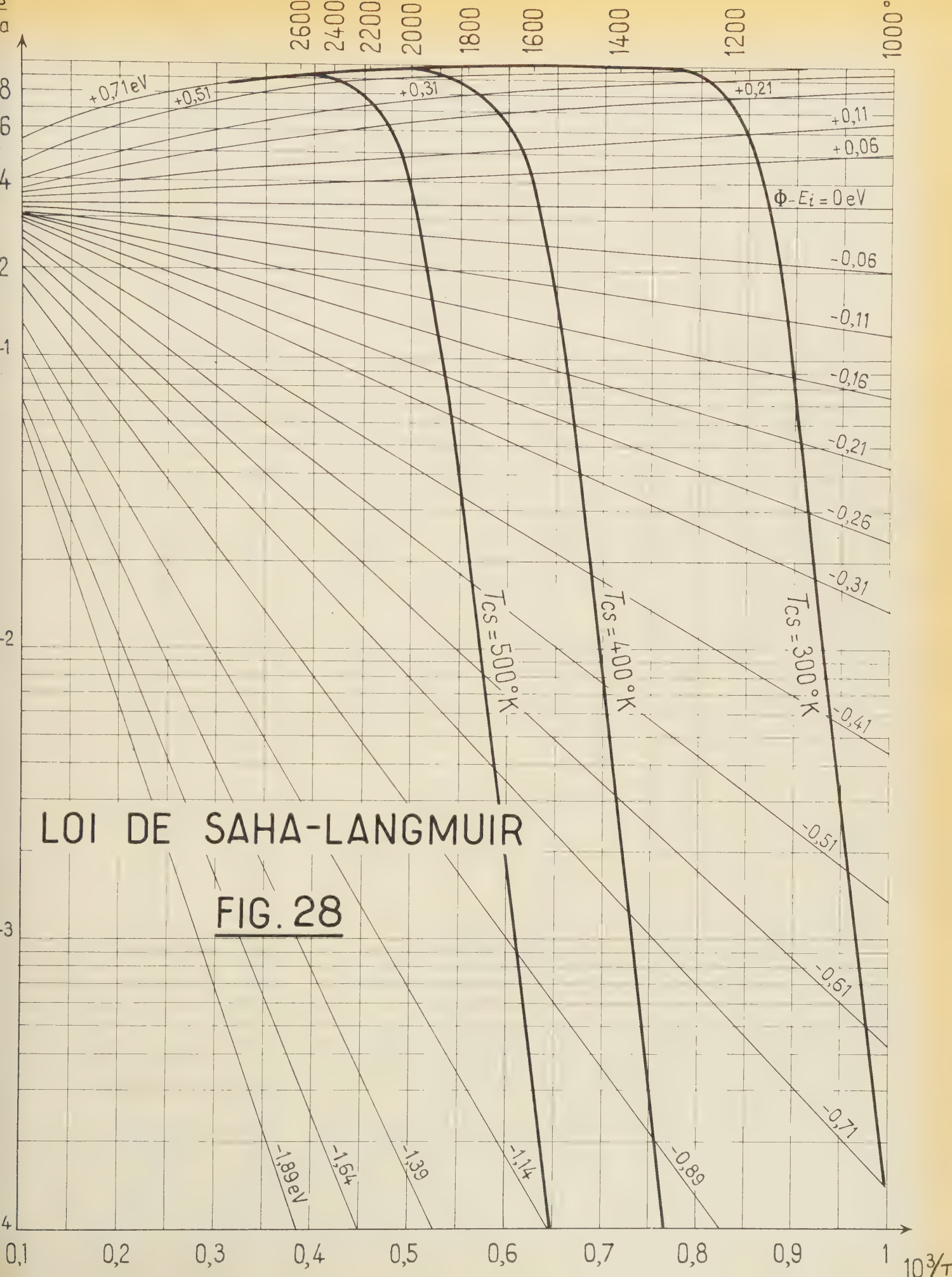
Loi de Saha-Langmuir. Densité de courant d'ions Cs^+ reçue du tungstène en équilibre thermodynamique avec un plasma de césium.

FIG.26



Flux total de césium reçu par cm^2 de tungstène en équilibre thermodynamique avec un plasma

FIG.27



LA JONCTION METAL-PLASMA POLARISEE :

IONISATION DE SURFACE.

---:-

LANGMUIR et KINGDON^(71,72) ont découvert en 1923 que tous les atomes de césium frappant un filament de tungstène suffisamment chaud, plongé dans une vapeur de césium, étaient évaporés sous forme d'ions : c'est l'ionisation de surface. Comme pour l'émission thermoélectronique, l'évaporation sous vide, ou l'effusion thermique, les lois de ce phénomène irréversible peuvent se déduire de celles établies pour l'équilibre thermodynamique : en particulier le courant de saturation obtenu par entraînement total, en régime stationnaire, de tous les ions émis est exactement égal au flux aléatoire $\mathcal{N}_s$ à l'équilibre thermodynamique correspondant. On peut admettre qu'en régime stationnaire à la température T le recouvrement θ et donc le travail de sortie ϕ et le rapport ions/neutres évaporés ne dépendent que de la densité de flux totale $\mathcal{V}_a$ de césium arrivant sur le métal et non de la proportion d'ions dans ce flux.

IV.1. COMPARAISON AVEC L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.

IV.1.1. Courant de saturation ionique :

Considérons une plaque de tungstène à la température T sur laquelle on envoie à l'aide d'un faisceau atomique, un flux $\mathcal{V}_a$ de césium neutre. Vis-à-vis de cette plaque on dispose une électrode accélératrice, capable d'extraire au fur et à mesure tous les ions émis par la plaque. Supposons un régime stationnaire établi; il existe alors un recouvrement donné θ de césium, le travail de sortie se fixe à une valeur ϕ et le même flux $\mathcal{V}_a$ de césium est désorbé sous forme d'ions et de neutres ($\mathcal{V}_a = \mathcal{V}_o + \mathcal{N}_s$). On peut admettre que la couche de césium adsorbée est à l'équilibre thermodynamique à la température T . Les rapports ions/neutres émis ou ions émis/atomes reçus sont les mêmes qu'à l'équilibre thermodynamique à la température T avec un plasma de césium à une pression

réalisant le même flux total de césium sur le métal, et donc les mêmes recouvrements et travail de sortie, et sont donnés par les formules (113) et (114).

On peut aussi plonger dans la vapeur de césium (en relation avec un réservoir de césium à la température T_{cs}) un fil de tungstène à une température T tendu dans l'axe d'un collecteur cylindrique. Le raisonnement est le même que précédemment : le flux ν_a du jet atomique étant remplacé par le flux ν_a dans la vapeur de césium*.

Tant qu'aucun champ n'est appliqué, il existe une charge d'espace et le flux d'arrivée sur le fil est supérieur à ν_{cs} ; dès qu'on applique un champ extracteur, ce flux se réduit à ν_{cs} , le recouvrement diminue, le travail de sortie et le rapport $\frac{\nu_s}{\nu_a}$ augmentent. Ces nouvelles conditions superficielles sont celles qui seraient réalisées à l'équilibre thermodynamique à une température $T_{cs}' < T_{cs}$.

Ainsi les courants de saturation ioniques mesurés à température T variable, mais à température T_{cs} du bain de césium constante, sont donc relevés à flux d'arrivée ν_a de césium constant.

..IV.1.2. Courant de saturation électronique.

Revenons à l'exemple du faisceau atomique, inversons les polarisations de façon à mesurer un courant de saturation électronique. Les ions ne peuvent s'échapper, le recouvrement augmente et le travail de sortie diminue jusqu'à ce que le flux de neutre réémis puisse être égal à ν_a (cf. les expériences de MOON et OLIPHANT⁽⁷³⁾ et d'EVANS⁽⁷⁴⁾). Il existe alors une charge d'espace d'ions, et le flux total de césium tombant sur la surface n'est plus ν_a mais $\nu_a + \nu_s$ (si la température T est suffisamment élevée, ce seront alors essentiellement des ions qui frapperont le métal^(73,74)). Si on veut réaliser le même recouvrement

* Le flux aléatoire dans la vapeur au voisinage du fil chaud est en réalité, dans ce cas, intermédiaire entre ν_a et $\nu_{cs} \sqrt{\frac{T_{cs}}{T}}$, selon les dimensions de l'enceinte devant λ . Nous le prendrons égal à ν_{cs} pour simplifier.

qu'en champ extracteur d'ions, il faudra diminuer l'intensité du faisceau atomique.

Dans le cas d'un fil chaud plongé dans une vapeur de césium les recouvrements et travaux de sortie réalisés sont très peu différents de ceux de l'équilibre thermodynamique à la même température T_{cs} de bain de césium, ainsi qu'on peut s'en convaincre par le raisonnement suivant. Considérons un fil de tungstène plongé dans un plasma de césium; le recouvrement est θ , le flux d'arrivée

$\nu_a = \nu_0 + \nu_s$ et le rapport ions/neutres émis est donné par (113). A un instant t donné, remplaçons le plasma par une vapeur non ionisée où le flux aléatoire est ν_0 (donc même T_{cs}) et appliquons un champ retardateur pour les ions. A cet instant précis le recouvrement θ et le rapport ions/neutres émis sont les mêmes que précédemment, tous les électrons sont extraits, mais aucun des ions ne pouvant s'échapper de la gaine, le même flux ν_s retombe sur le filament. Le bilan des flux de césium est alors le suivant : un flux ν_0 de neutre est émis, égal au flux ν_0 provenant de la vapeur, un flux ν_s d'ions est reçu égal à celui qui est émis* (nous avons vu dans le cas du faisceau atomique comment s'établissait cette accumulation d'ions). Le flux total ν_a n'a donc pas varié, donc ϕ et θ resteront constants par la suite.

Ainsi les courants de saturation électroniques mesurés à température variable et à température T_{cs} du bain de césium constante, sont donc relevées à flux d'arrivée ν_a de césium variable. (Ce flux ν_a étant donné par la figure 27). C'est probablement ce qui explique que ces courbes (courbes en S) ne présentent jamais de discontinuités. Depuis LANGMUIR⁽⁴¹⁾ il est usuel de porter comme paramètre

* De la même façon, dans l'émission électronique en charge d'espace, le courant émis par le métal est toujours le courant de saturation donné par la loi de RICHARDSON-DUSHMAN, mais une grande partie ou la totalité des électrons émis retombe sur le métal, d'où la loi en $V^{3/2}$ quand on fait le bilan.

sur les courbes en S la densité de flux d'arrivée du césium, cette façon de faire est erronée et peut prêter à confusion puisqu'il s'agit de la densité de flux aléatoire ν_0 ($\# \nu_{c4}$) au sein de la vapeur. Il faudrait plutôt indiquer la pression de vapeur correspondante.

IV.2. DISCONTINUITES ET HYSTERESIS.

La discontinuité dans l'ionisation de surface, quand, à pression de vapeur constante, on élève la température du filament, avait été observée par LANGMUIR et KINGDON⁽⁷²⁾ dès 1925 pour le césium, et par KILLIAN⁽⁷⁵⁾ pour le rubidium et le potassium; mais l'existence de l'hystérésis, pourtant mentionnée par BECKER⁽⁵⁸⁾ en 1926 ne semble avoir été reconnue que ces dernières années⁽⁷⁶⁻⁸⁰⁾.

C'est encore à BECKER⁽⁵⁸⁾ que l'on doit l'interprétation de ces discontinuités. En portant sur un graphique, en fonction de θ^* , le flux d'ions émis ν_s mesuré en champ accélérateur, et le flux de neutres émis ν_0 mesuré en champ retardateur, on constate que la somme $\nu_s + \nu_0$ égale au flux total de césium évaporé à une température donnée présente un maximum et un minimum. Pour un flux d'arrivée donné ν_a sur un fil à température T donnée, il y a donc en général trois valeurs de θ possibles; BECKER a montré que quand la température du fil varie, les discontinuités correspondent aux isothermes présentant un maximum ou un minimum égal à ν_a . La même explication a été donnée récemment par CHAIKOVSKII et PYATOGORSKII⁽⁷⁸⁾ indépendamment de BECKER, semble-t-il. LANGMUIR n'a mentionné qu'une seule discontinuité et pensait qu'elle correspondait à l'isotherme enserrant deux aires égales de part et d'autre de l'horizontale ν_a considérée^(69,41) (Sa démonstration, analogue à celle de MAXWELL pour le palier de liquéfaction d'un gaz, donne plutôt la température de coexistence des deux phases à l'équilibre thermodynamique).

* Pour l'exposé des différentes méthodes de mesure de θ , cf. par exemple^(41,81)

Pour comprendre ce qui se passe, faisons l'analogie avec les isothermes de VAN DER WAALS dans un diagramme P, V (figure 29). Partons d'un volume donné de liquide au point A et augmentons la température à pression constante. Au point B, de la vapeur devrait apparaître, mais il est possible d'observer un état métastable jusqu'à la température T_2 au point C. La vaporisation ne peut plus alors être retardée et on passe brutalement, à cette température T_2 , au point D, en présence d'une phase vapeur. Toujours à pression constante, diminuons maintenant la température : de E à F on peut observer un retard à la condensation, mais de F on passe brutalement, à la température T_1 , à l'état liquide en G. Les maximum et minimum des isothermes de VAN DER WAALS définissent ainsi, en dessous de la température critique, deux zones où les états métastables sont observés. À la pression considérée, la température de coexistence des deux phases est évidemment comprise entre T_1 et T_2 .

Au lieu d'utiliser les valeurs expérimentales de ϕ , on peut donner une description des phénomènes à partir de l'équilibre thermodynamique. Connaissant le flux envoyé par le jet atomique, ou la vapeur de césium, par exemple $V_a = 10^{19} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, et la température T du tungstène, on peut déterminer sur la figure 27 la température T'_{cs} de l'équilibre thermodynamique correspondant; de la connaissance de T'_{cs} et T on déduit ϕ par la figure 15 et les rapports $\frac{V_s}{V_0}$ et $\frac{+V_s}{V_a}$ sur les abaques 23 et 28.

La détermination de T'_{cs} sur la figure 27 se fait sans ambiguïté tant que les courbes V_a sont monotones. Faisons varier par exemple la température d'un fil de tungstène plongé dans une vapeur de césium dont la pression est fixée par la température $T_{cs} = 468^\circ\text{K}$ du point froid ($P_{cs} = 7 \cdot 10^{-2}$ Torr) et extrayons tous les ions émis. On lit sur la figure 27 que le flux aléatoire correspondant est $V_{cs} = 10^{19} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et que jusqu'à 1700°K le rapport ions/neutres émis est celui de l'équilibre thermodynamique avec ce même T_{cs} . Par contre à $T = 1900^\circ\text{K}$, $T_{cs} = 468^\circ\text{K}$ le flux V_a à l'équilibre thermodynamique serait $V_a = 1,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (avec $\phi = 4 \text{ eV}$) du fait de la gaine d'ions. Il faut donc se placer à $T'_{cs} = 417^\circ\text{K}$ pour retrouver le flux initial, le travail de sortie étant $\phi' \neq 4,4 \text{ eV}$: c'est

celui du fil de tungstène plongé dans la vapeur de césium à $T_{cs} = 468^\circ\text{K}$ quand tous les ions émis sont extraits. On a ainsi représenté sur la figure 30 le rapport $\frac{V_s}{V_a}$ pour $T_{cs} = 500^\circ\text{K}$; par rapport à la figure 28, V_a est cette fois constant.

A une température inférieure à 1800°K les isothermes présentent un maximum et un minimum, et nous avons tracé les courbes M_1 et M_2 lieux de ces extremums. Dans le cas d'une vapeur de césium à $1,210^{-4}$ Torr ($T_{cs} = 350^\circ\text{K}$) la droite $V_a = 1,19 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ correspondant au flux aléatoire dans la vapeur de césium est tangente aux deux isothermes 1300 et 1350°K . Elevons la température du filament; jusqu'à 1300°K les travaux de sortie sont ceux donnés sur la figure 15 pour $T_{cs} = 350^\circ\text{K}$; au dessus de 1300°K , le T_{cs}' de l'équilibre thermodynamique diffère de 350°K . A 1350°K où $T_{cs}' = 344^\circ\text{K}$ et $\phi' \approx 3,9 \text{ eV}$ on atteint la ligne M_2 et on saute brutalement de la phase liquide à la phase gazeuse ($T_{cs}' = 300^\circ\text{K}$, $\phi' = 4,45 \text{ eV}$) où l'ionisation devient presque totale. Diminuons maintenant la température, le travail de sortie reste élevé jusqu'à 1300°K (ligne M_1), où le travail de sortie passe brusquement d'environ $4,35 \text{ eV}$ à $3,6 \text{ eV}$, l'ionisation devient faible. Ces discontinuités sont représentées sur la figure 30, la méthode graphique utilisée ne permet qu'une faible précision; on constate que l'hystérésis augmente beaucoup aux faibles pressions de césium. La zone hachurée de la figure 15 correspond à des travaux de sortie inobservables en ionisation de surface. Une estimation graphique assez grossière montre que la température critique T_c du film de césium sur le tungstène est comprise entre 1800 et 1850°K . Aucune discontinuité ne peut être observée au dessus.

Remarquons enfin que si le champ électrique est insuffisant pour extraire tous les ions évaporés, le flux d'arrivée est supérieur et les températures de discontinuité à une pression de vapeur donnée, plus élevées.

IV.3. REMARQUE SUR LA RELATION EMPIRIQUE $T = 3,6 T_{cs}$

Pour chaque température T , on peut estimer la température T_{cs} à laquelle ϕ commence à différer de ϕ' (ou V_a de V_g sur la figure 27) et reporter ces valeurs sur l'abaque des travaux de sortie : on obtient la ligne de points de la figure 15. On constate que cette ligne est assez voisine de la droite

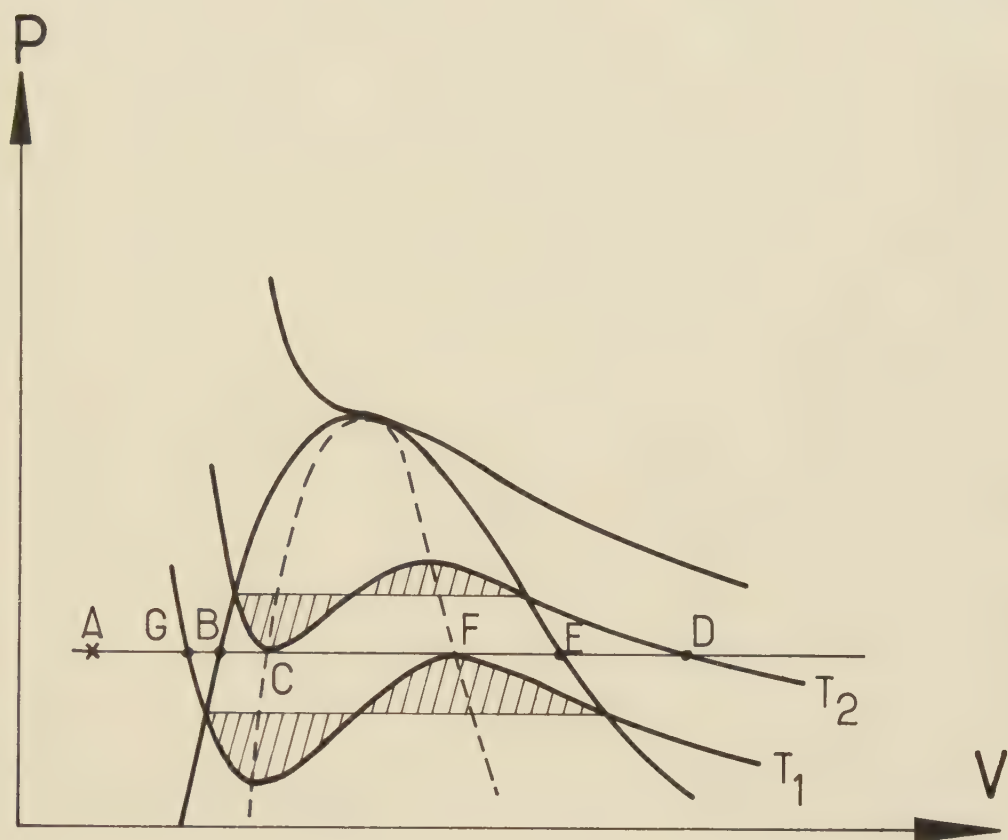
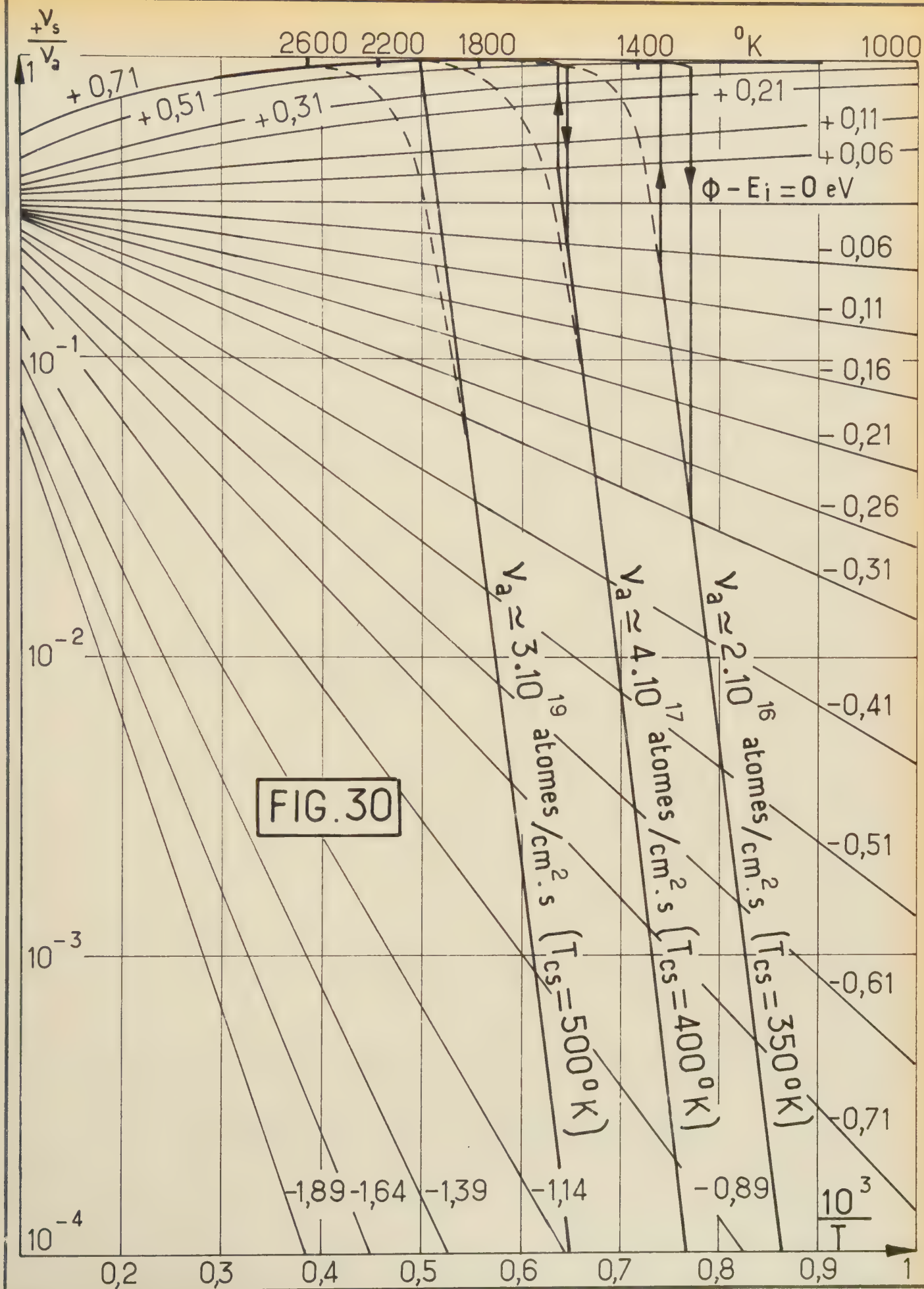
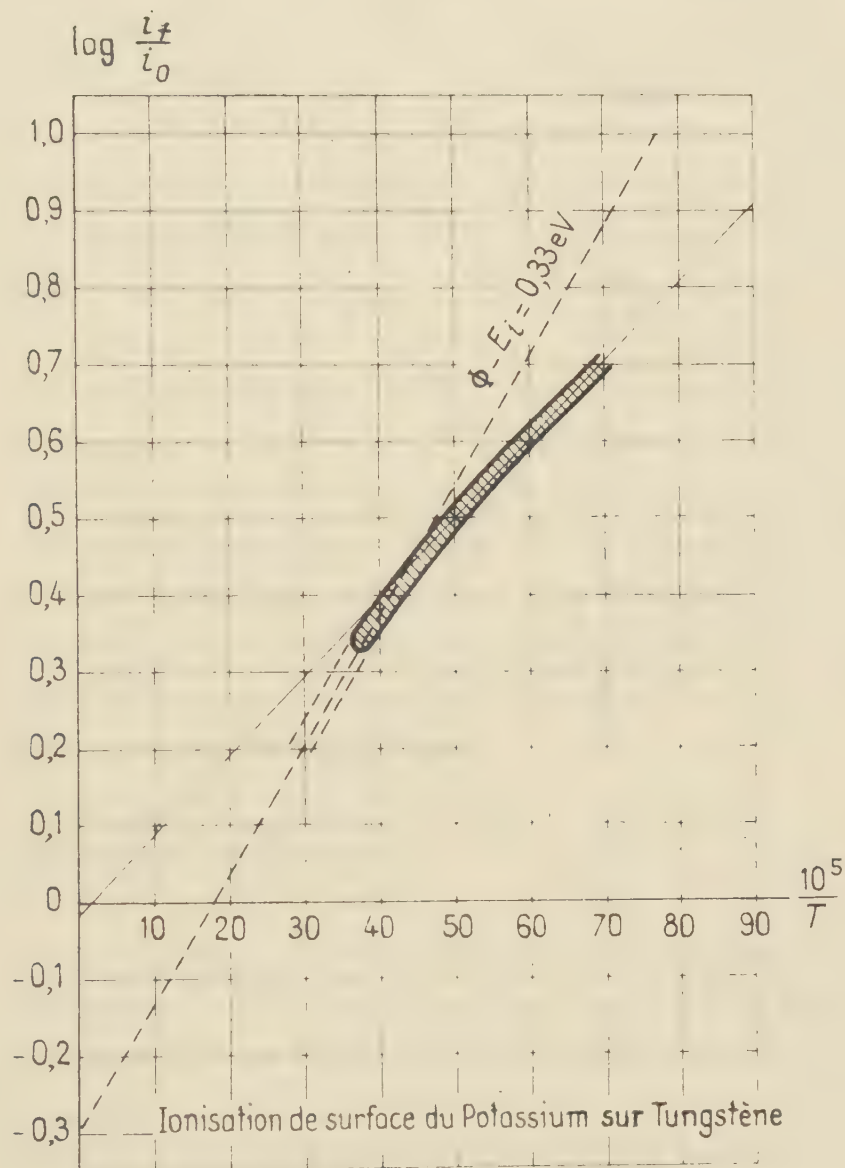


FIG. 29





RÉSULTATS DE COPLEY & PHIPPS
(1935) & INTERPRÉTATION

FIG. 31

$T = 3,6 T_{cs}$ qui d'après NOTTINGHAM^(43,82,24) déterminerait la température minimale du tungstène pour obtenir l'ionisation totale du césium. Cette formule très souvent utilisée comme critère d'ionisation totale, provient d'une extrapolation des résultats de LANGMUIR pour les très basses températures ($T < 1000^\circ K$) où précisément, dès que ϕ s'écarte légèrement de sa valeur à l'équilibre thermodynamique, c'est pour passer brusquement à une valeur élevée où l'ionisation est totale; elle n'indique/que le point où ϕ commence à différer de ϕ' et correspond sensiblement au rapport $\frac{N_s}{N_0} = 5.10^{-2}$ (cf. figure 23).

En conclusion, quand un fil de tungstène à la température T est plongé dans de la vapeur saturante de césium à la température T_{cs} , en présence d'un champ suffisant pour extraire tous les ions évaporés, les travaux de sortie lus sur l'abaque 15 à gauche de la droite $T = 3,6 T_{cs}$ sont effectivement ceux qui sont réalisés; à droite de cette ligne, les travaux de sortie réalisés sont supérieurs à ceux qui sont indiqués, la variation pouvant être continue, ou discontinue (pour $T < 1800^\circ K$); le travail de sortie pouvant même sauter à celui du tungstène pur aux basses températures.

IV.4. VALIDITE DU COEFFICIENT 1/2 :

La valeur 1/2 du coefficient de la loi de SAHA-LANGMUIR a été mise en doute par NOTTINGHAM^(23,44) en se référant aux résultats expérimentaux anciens de COPLEY et PHIPPS⁽⁸³⁾ sur l'ionisation de surface d'un jet atomique sur du tungstène, résultats qui semblent conduire à la valeur 1. Mais en examinant la figure donnée par COPLEY et PHIPPS (figure 31), on constate que ces auteurs ont extrapolé par une droite passant par le point $\frac{N_s}{N_0} = 1$, $\frac{1}{T} = 0$, des points expérimentaux qui se situaient dans une zone où $\phi - E_i$ n'était pas encore tout à fait constant, et que, à haute température, les points expérimentaux s'infléchissent vers le bas, et peuvent se raccorder à une droite de SAHA-LANGMUIR correspondant à $\phi_0 - E_i = 0,33$ eV (en pointillés sur la figure). L'énergie d'ionisation du potassium étant 4,32 eV, on en déduit un travail de sortie du tungstène pur voisin du travail de sortie $\phi_0 = 4,62$ eV qu'ils ont mesuré par ailleurs sur

"NAZARIAN et SHELTON⁽⁸⁸⁾ ont considéré que le tungstène poreux contenait de longs pores droits cylindriques. Ils ont supposé, sans justification adéquate, que l'émission d'ions ne pouvait pas provenir des pores, mais seulement de la face avant de l'émetteur. Ils ont décrit le flux de vapeur à travers le pore comme étant proportionnel à $\frac{dP}{dx}$. Cela peut être raisonnablement exact sur la plus grande partie du pore, mais est probablement faux dans la région critique près de l'extrémité ionisante du pore, comme ils l'ont fait remarquer eux-mêmes. De toute façon, l'erreur significative qu'ils ont faite est la même que celle de FORRESTER et SPEISER, c'est-à-dire qu'aucun ion ne peut sortir des pores".

"ZUCCARO, SPEISER et TELM⁽⁸⁹⁾ ont utilisé un modèle géométrique consistant en pores circulaires de longueur égale au diamètre, uniformément distribués à la surface de l'ioniseur avec une densité correspondant à celle trouvée pour le tungstène poreux commercial, ce qui était certainement une approximation géométrique plus réaliste que celle des références⁽⁸⁷⁾ et⁽⁸⁸⁾. De plus, ils ont déployé plus de soin dans le maniement du flux de césium hors du pore en suivant DYKMAN".

"Néanmoins leur travail souffre du même défaut essentiel que le précédent. Ils présupposent que tous les ions sont émis par la surface frontale, et que seuls les neutres proviennent des pores, hypothèse que l'expérience a montré être fausse".

"Parmi les différents traitements de l'ionisation du césium par le tungstène poreux, précédant les observations au microscope par émission d'ions, seul celui de REYNOLDS et KREPS⁽⁹⁰⁾ n'élimine pas arbitrairement l'émission d'ions par les pores. Utilisant la géométrie idéalisée de pores cylindriques s'ouvrant sur une plaque plane, ils supposent pour la concentration superficielle une valeur qui assure une évaporation prédominante du césium sous forme d'ions. La conséquence de cette hypothèse, cependant, est que l'émission d'ions calculée pour les pores ne constitue qu'une petite fraction de l'émission totale".

C'est en 1963 que l'émission d'ions par les pores a été mise en évidence expérimentalement par MARCHANT, KUSKEVICS et FORRESTER⁽⁹¹⁾ qui observaient à l'aide d'un microscope à émission d'ions, la surface d'un ioniseur constitué de fils de tungstène de 12μ de diamètre, mis en fagots et laissant entre eux des pores de quelques microns traversés par un flux de césium. Ils ont constaté, à un T_c donné, que pour une température de l'ioniseur $T < 950^\circ\text{C}$, les ions provenaient de l'extrémité des fils, tandis que pour $T > 950^\circ\text{C}$ ils étaient émis par les pores et avec une densité de courant supérieure; dans ce dernier cas une élévation de T_c provoquait un retour à l'émission par le bout des fils.

Nous avons montré⁽⁹²⁾ en 1964 comment le remplissage des pores tantôt par une gaine d'électrons, tantôt par une gaine d'ions permettait d'expliquer les phénomènes observés par MARCHANT et al. L'émission d'ions d'une source poreuse alimentée "par l'arrière" est en effet différente de celle d'une plaque de métal plongée dans de la vapeur de césium, car les gaines se présentent par leur tranche, et le champ électrique pénètre mal dans ~~uns~~ petits pores (on retrouve le même problème que pour le potentiel ζ en électro-osmose). Les ions sont donc extraits au fur et à mesure qu'ils se présentent à la sortie du pore, l'extrémité des fils n'étant alimentée en césium que par migration superficielle. A haute température il existe une gaine d'ions, et les ions ne paraissent sortir que des pores. A plus basse température les pores sont remplis d'une gaine d'électrons où la concentration d'ions est quasi nulle, seul le bout des fils semble alors émettre des ions. Les recouvrements et travaux de sortie dans le pore, au voisinage de l'embouchure sont peu différents de ceux de l'équilibre thermodynamique. Des discontinuités existent encore, mais pour des températures différentes de celles observées pour une plaque métallique, et variable selon les dimensions des pores, ce qui prouve qu'il subsiste une gaine au voisinage de la paroi. Quand le pore est suffisamment petit, la concentration d'ions à l'intérieur est peu différente de n_s , cependant l'émissivité (courant de saturation) ne peut être égale à $j_s = \frac{n_s \cdot \bar{v}}{4}$ que quand cette valeur ne dépasse pas le flux d'arrivée $j_g = \frac{n_g \cdot \bar{v}}{4}$ (en supposant la conductance du pore très élevée). On limitera donc, grosso modo, le flux j_s

72.

de la figure 26 au flux aléatoire V_{c_1} dans la vapeur de césium, ce qui conduit sensiblement au même résultat que de faire $V_a = V_{c_1}$ dans la figure 28 (puisque les formules (113) et (114) s'identifient quand $n_s \ll n_o$)

Nous allons voir maintenant comment nos résultats expérimentaux confirment cette interprétation.

-:-:-

IIème PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE

-:-:-

L'obtention de cathodes à haute densité de courant a suscité de nombreux efforts depuis une vingtaine d'années, et parmi les nombreuses structures différentes qui ont vu le jour, les cathodes creuses avaient semblé très prometteuses : on espérait pouvoir extraire par l'orifice d'une cavité le courant émis par toutes les parois intérieures recouvertes d'oxydes d'où la possibilité d'une très forte émissivité, qui jointe à l'insensibilité au bombardement ionique, semblait devoir faire la cathode idéale. Cependant les résultats étaient assez contradictoires : en 1952 JAIN et KRISHNAN⁽⁹³⁻⁹⁵⁾ mesuraient par l'orifice les mêmes densités de courant que celles fournies par les matériaux de l'enceinte, et les expériences conduites à C.S.F.⁽⁹⁶⁾ menaient à la conclusion que la cathode à structure creuse ne donnait ni la possibilité d'une densité de courant supérieure à celle des cathodes à oxydes courantes, ni des températures électroniques supérieures à celle de la cathode. Pourtant les expériences⁽⁹⁷⁻¹⁰¹⁾ montrèrent de notables différences avec les cathodes à oxydes classiques : accroissement rapide du courant avec la tension, ne suivant pas la loi en $V^{3/2}$, absence de saturation, forte influence de la température à une tension donnée; mais on s'aperçut bientôt que la majeure partie de l'émission provenait du dépôt d'oxyde qui s'accumulait sur les lèvres de l'orifice^(98,99,101). En 1962, BRODIE et NIEWOLD^(102,103), reprenant les résultats anciens de VON LAUE⁽⁶⁷⁾ et FOWLER⁽¹⁰⁴⁾, ont étudié le problème de la charge d'espace dans la cathode creuse : une "gaine" électronique s'étend le long des parois et la concentration au centre de la cavité ne peut dépasser une

valeur limite dépendant de la température et des dimensions de cette cavité (cf. annexe 1); ils ont montré que la densité de courant effusant du trou n'était égale à l'émissivité des parois internes que si le trou était petit devant l'épaisseur de la gaine; si le trou est plus grand, on obtient un faisceau creux.

Il était donc intéressant de neutraliser cette charge d'espace par des ions "créés par ionisation de surface"⁽¹⁰⁵⁾ comme cela se fait pour les convertisseurs thermoioniques⁽¹⁰⁶⁾; on obtient alors une cathode creuse à plasma. C'est ainsi qu'un émetteur de convertisseur, sous forme d'un capillaire en tantale de 0,4 mm de diamètre et 10 mm de long porté à haute température et traversé par de la vapeur de césium avait été proposé comme source d'électrons ou d'ions à grande densité de courant^(107,108) Mais comme les problèmes d'écoulement dans le tube compliquaient l'analyse du fonctionnement et l'interprétation des résultats, l'étude d'une cavité de dimensions grandes par rapport à son orifice (cavité en tantale de 10 mm de hauteur et 15 mm de diamètre percée d'un trou de même diamètre que le capillaire) avait également été proposée. Nous avons donc été amené à étudier des canons utilisant comme cathode soit un capillaire soit une cavité⁽¹⁰⁹⁾ La cavité étant plus simple à étudier du point de vue théorique, puisqu'on peut considérer que les électrons ou les ions sont extraits d'un plasma thermique en équilibre thermodynamique avec les parois, c'est par elle que nous commencerons l'exposé des résultats expérimentaux.

Chapitre V

ETUDE DE LA CAVITE.

-:-:-

V.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Ce dispositif est schématisé sur la figure 32. Du césium, 10 g environ, contenu dans le réservoir inférieur est porté à l'aide d'une chaufferette à une température T_{cs} (de 300 à 600°K) qui détermine la pression de vapeur saturante. Cette température est régulée et est mesurée à l'aide d'un thermocouple fer-constantan sur le fond du réservoir. La vapeur de césium est conduite par un tube de 3 mm de diamètre et 10 cm de long jusqu'à l'entrée de la cavité en tantale portée à une haute température T (de 1700 à 2200°K) par bombardement électronique, et dans laquelle elle s'ionise thermiquement. Cette cavité est donc équipotentielle. Un capot porté au potentiel des filaments empêche les électrons issus des filaments de venir perturber les mesures. La température de cette cavité en tantale ($\epsilon_\lambda = 0,43$) est mesurée avec un pyromètre optique "Pyro" et le courant de bombardement (200 mA) est régulé. La puissance de bombardement exigée varie de 100 à 400 W.

Les électrons ou ions issus de la cavité sont formés en faisceau par le wehnelt, accélérés par l'extracteur et recueillis sur le collecteur. Une grille portée à un potentiel légèrement négatif par rapport au collecteur repousse les électrons secondaires issus de celui-ci. Extracteur et collecteur sont à la masse pour permettre l'enregistrement des courbes $I(V)$ sur un enregistreur $X-Y$, et c'est la cavité qui est à la haute tension.

V.2. EXTRACTION D'ELECTRONS.

Un exemple de courbe $I(V)$ est donné sur la figure 33. La saturation est obtenue pour une tension de quelques centaines de volts, l'optimum de courant correspondant à une polarisation du wehnelt de l'ordre de 150 V (par rapport à la cavité).

La température T_c du bain de césium a dû être limitée aux températures inférieures à 430°K; au dessus, des arcs apparaissent soit entre cavité et wehnelt, soit entre cavité et extracteur. Remarquons que cette température correspond à une pression d'environ 10^{-2} Torr dans la cavité (cf. annexe 2) et à un libre parcours moyen de l'ordre de grandeur des dimensions du trou (0,4 mm). Au dessus de cette pression, l'écoulement de la vapeur se modifie, il n'y a plus effusion moléculaire. La pression de césium en avant du trou est alors suffisante pour qu'un arc soit amorcé par les électrons du faisceau. Dans ces conditions la densité de courant maximale mesurée a été de 7 A/cm^2 à 2200°K pour $T_c = 423^\circ\text{K}$.

On a vérifié l'hypothèse selon laquelle les courants de saturation extraits de la cavité correspondent au flux aléatoire d'électrons dans le plasma, c'est-à-dire que les courants mesurés représentent un flux d'effusion des électrons hors de la cavité. Sur la figure 34, on a porté (courbe 1) le flux d'électrons qui peut ainsi effuser par le trou, déduit de la figure 8. Si on tient compte de l'émission thermoionique d'électrons par le bord du trou (mesurée en l'absence de césium et extrapolée en tenant compte du recouvrement) on constate que la courbe théorique obtenue (3) rend remarquablement bien compte des résultats.

V.3. EXTRACTION D'IONS.

En inversant toutes les polarisations (sauf celle de la grille) on extrait un courant ionique, mais les courants mesurés sont cette fois approximativement dix fois supérieurs à ceux qui pourraient être calculés comme précédemment à partir de la loi de S.H.L. C'est que dans le court canal que constitue l'orifice de la cavité, il existe, dans la gamme de température étudiée, une mince gaine d'ions (d'une dizaine de microns d'épaisseur, cf. figure 20), où la concentration d'ions est

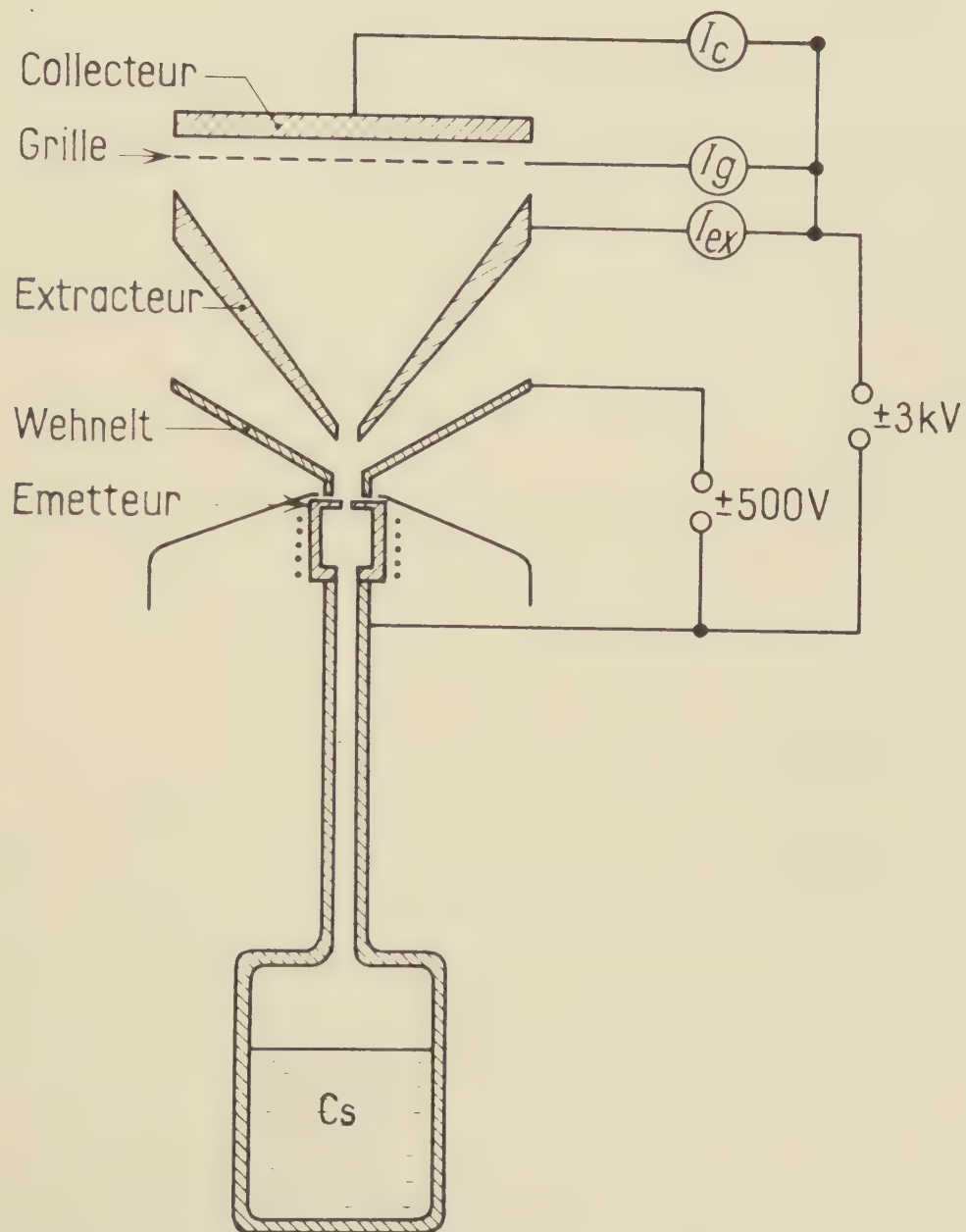


FIG. 32

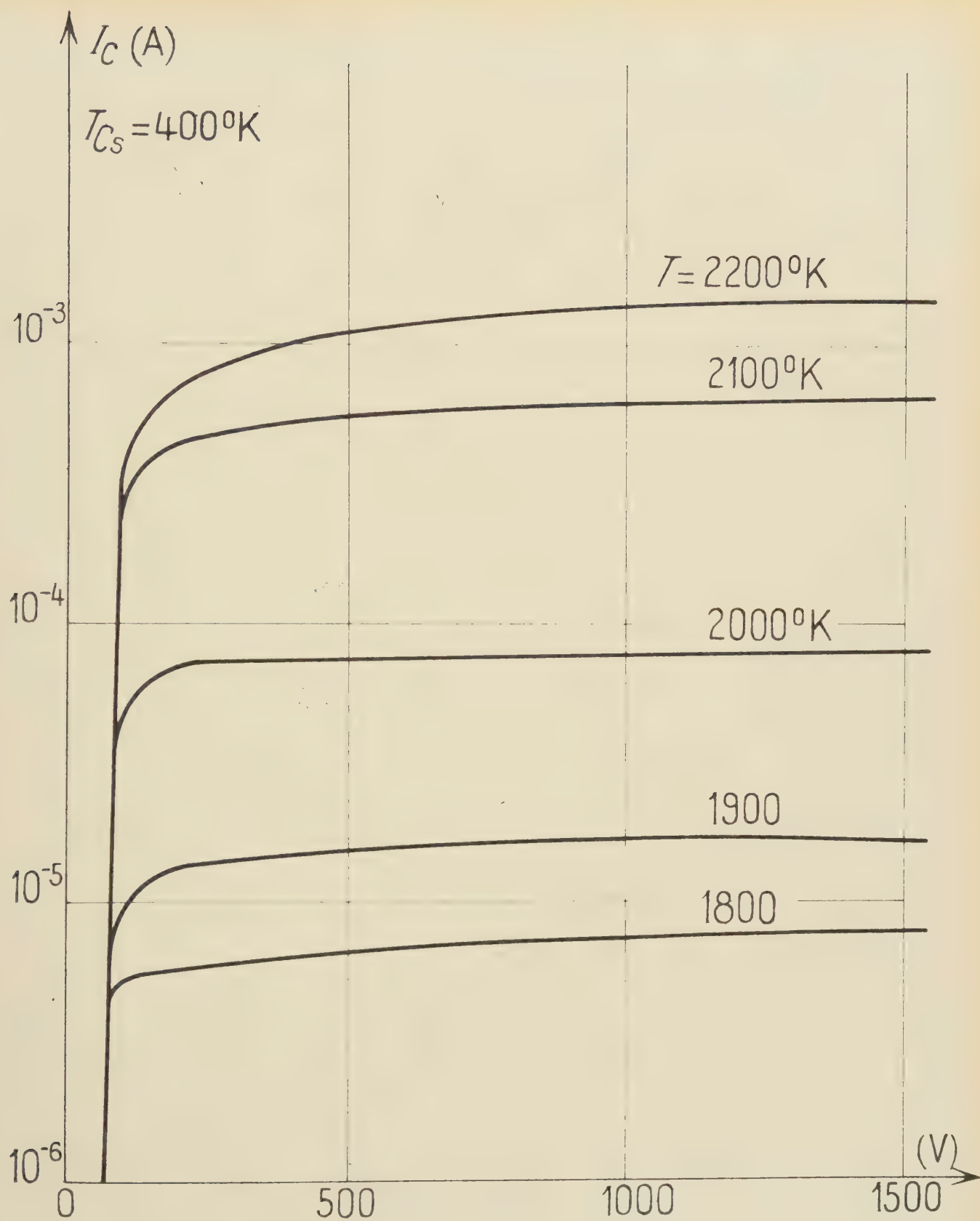


FIG.33

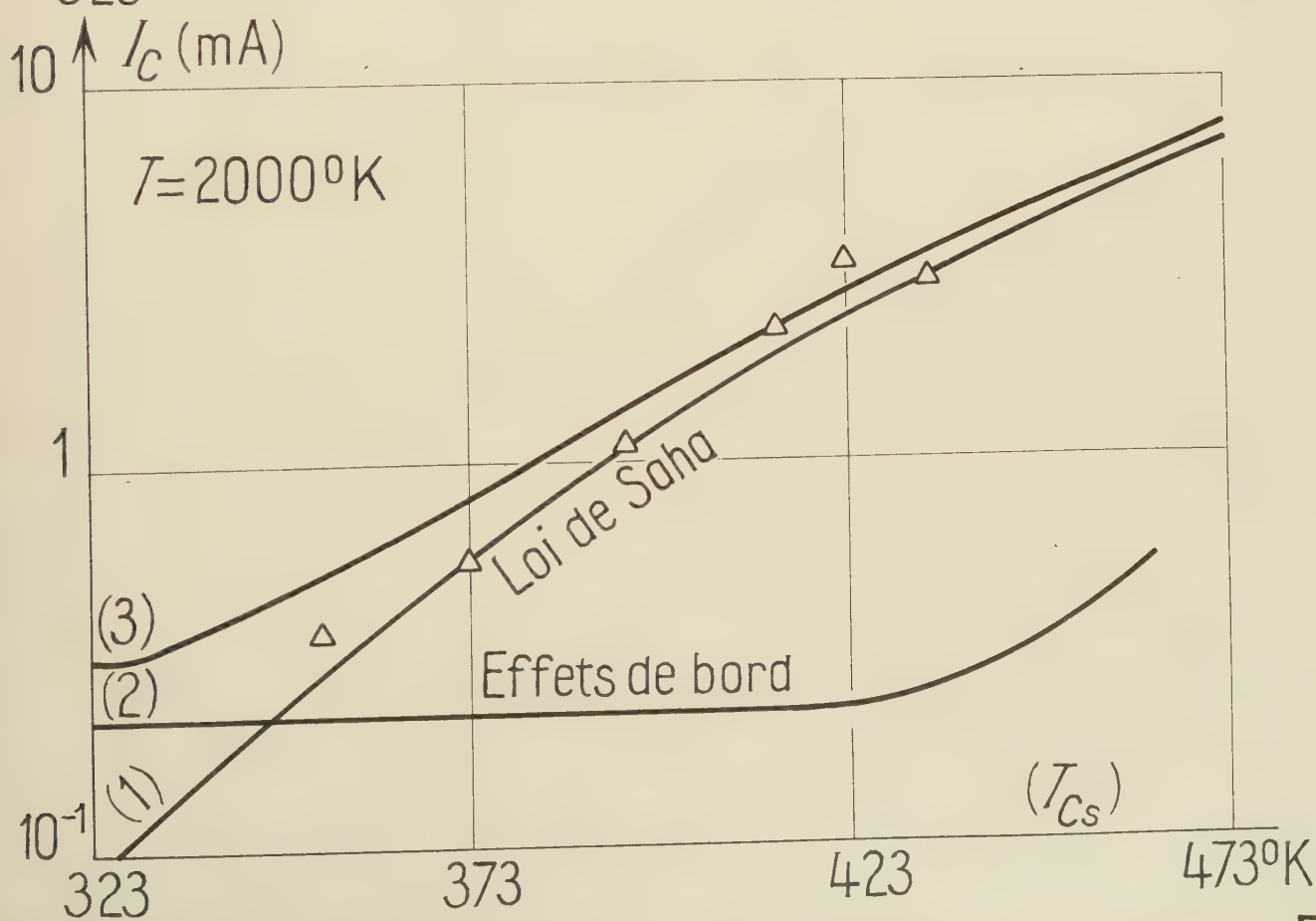
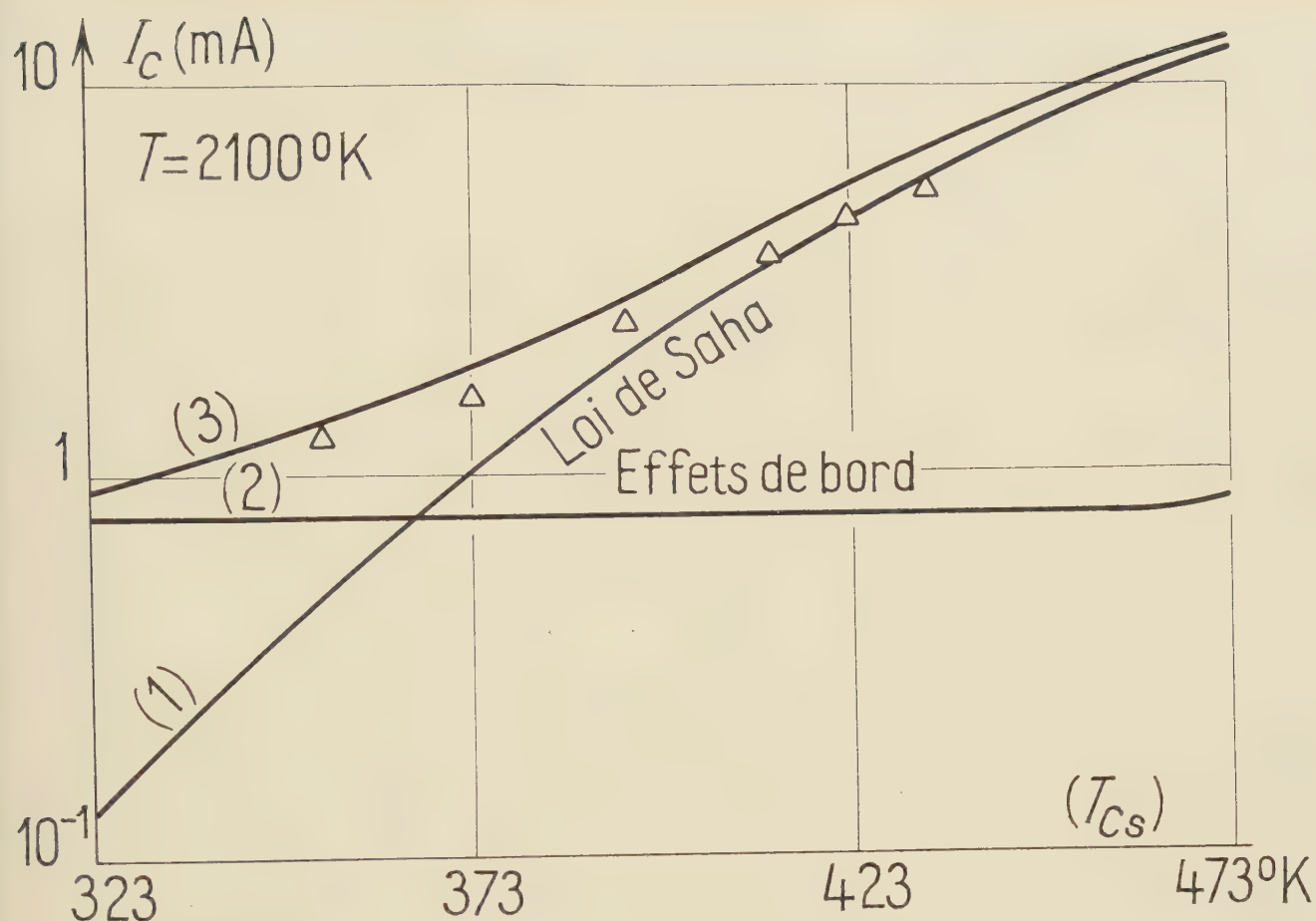


FIG.34

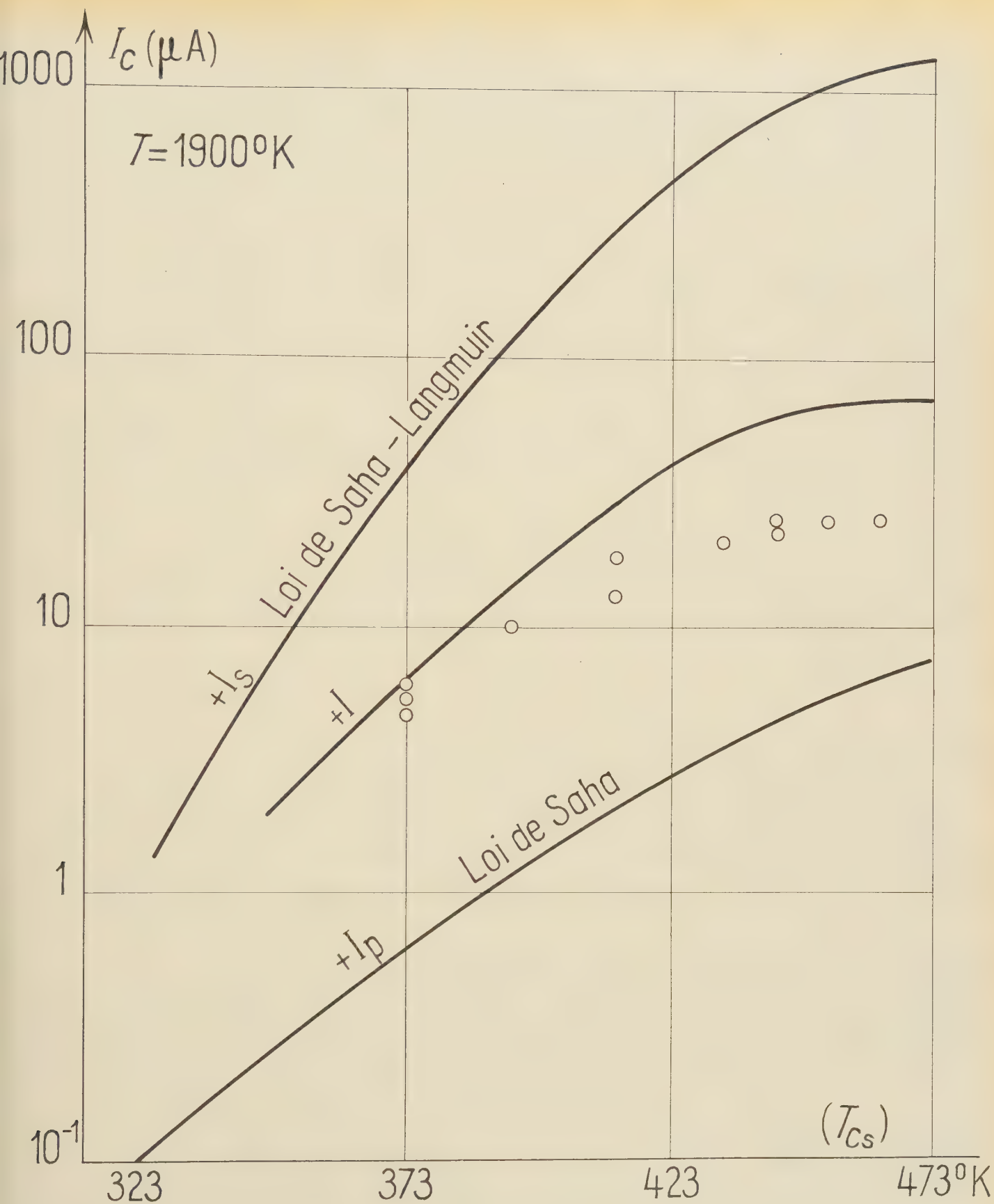


FIG.35

très grande. Ainsi à la section de sortie de ce petit canal, les ions sont extraits à la fois du plasma et de la gaine. La contribution de cette gaine était négligeable dans le cas d'extraction d'électrons.

Sur la figure 35, la courbe inférieure représente le courant I_p qui serait extrait si le plasma seul affleurait à l'orifice (loi de SAHA), la courbe supérieure représente celui qui serait extrait (I_s) si la concentration d'ions dans toute la section de sortie était n_s (loi de SAHA-LANGMUIR). En faisant l'approximation que la concentration est constante et égale à n_s dans toute l'épaisseur h de la gaine (erreur par excès) et en négligeant les termes en $\frac{h^2}{R^2}$, le courant extrait de la gaine et du plasma s'écrit :

$$I \simeq \left(1 - \frac{2h}{R}\right) I_p + \frac{2h}{R} I_s$$

Les résultats expérimentaux suivent assez bien cette courbe, surtout si on remarque qu'à T_c élevé la polarisation optimale du wehnelt ne pouvait plus être assurée.

V.4. OSCILLATIONS.

Des oscillations dans la gamme de 400 à 1000 kHz, quelquefois parfaitement sinusoïdales, ont été mises en évidence dans les courants extracteurs, grille et collecteur lors de l'extraction d'électrons. Ces oscillations n'apparaissent qu'aux températures T et T_c permettant un courant collecteur supérieur à 400 μA ; elles sont très sensibles à la polarisation du wehnelt.

A $V_w = 0$ la fréquence augmente le long d'une courbe $I(V)$ (par exemple de 540 à 670 kHz) ainsi que l'amplitude. La modulation peut être très profonde : par exemple 0,8 mA crête-crête pour un courant continu de 1,2 mA. A T constant, pour $V = 1500$ V et $V_w = 0$ la fréquence diminue quand T_c croît.

Quand la polarisation positive du wehnelt croît, à tension d'accélération constante, la fréquence croît tandis que l'amplitude diminue jusqu'à extinction. La polarisation à appliquer pour annuler les oscillations croît avec T , à T_c

78.

constant, c'est-à-dire qu'elle croît avec le courant. Les courants mesurés à l'optimum de polarisation du wehnelt sont ainsi en général exempts d'oscillations.

Ces oscillations n'ont pas été étudiées systématiquement, et le manque de données expérimentales ne nous a pas permis de rechercher une interprétation théorique.

V.5. CONCLUSION.

Les résultats expérimentaux obtenus avec cette cavité isotherme s'interprètent correctement à l'aide du modèle suivant : la cavité contient un plasma en équilibre thermodynamique avec les parois et qui se raccorde à celles-ci par une gaine d'ions dans la gamme de température considérée. Le courant électronique extrait correspond au flux d'effusion des électrons du plasma par l'orifice, la gaine d'ions ne jouant ici qu'un rôle négligeable, tandis que sa contribution est prépondérante dans le cas d'extraction des ions de la cavité.

Ainsi l'introduction de césium dans une cathode creuse a donc permis d'obtenir des densités de courant électronique non seulement supérieures à l'émissivité du métal pur (car $\phi < \phi_0$), mais encore à l'émissivité de la paroi dans le cas où il existe une gaine ionique (car $\phi_p < \phi$.)

-:-:-

Chapitre VI.

ETUDE DU CAPILLAIRE.

-:-:-

VI.1. INTRODUCTION.

C'est en fait d'abord sur un capillaire, utilisé comme émetteur dans une diode que les premières expériences avaient été faites et des courants importants mesurés⁽¹⁰⁷⁾. Le rapport $\frac{L}{R}$ de la longueur du capillaire à son rayon avait été choisi tel que les atomes de césium effectuent en moyenne un millier de chocs contre les parois au cours de leur transit en régime moléculaire et on pensait favoriser par là l'ionisation du césium. En supposant le libre parcours moyen $\lambda \gg 2R$ et la pression à la sortie négligeable on a⁽¹¹⁰⁾ $N = \frac{3}{8} \left(\frac{L}{R}\right)^2$ d'où le choix du rapport $\frac{L}{R} = 50$. Le rayon du capillaire devait être assez petit pour que le transport du césium se fît en régime de KNUDSEN, mais pas trop pour que les courants d'ions (en supposant l'ionisation totale) fussent encore mesurables. En définitive un rayon de 200 μ fut choisi (c'était le minimum que l'on sut faire) conduisant à $L = 1$ cm.

Le calcul du flux Γ débité par le capillaire en fonction de la pression de césium à l'entrée, la pression à la sortie étant supposée nulle (figure 36) a montré qu'on pouvait adapter le modèle du flux moléculaire jusqu'à une pression de 10 torr environ, soit $T_{Cs} = 650^\circ K$ ⁽¹¹¹⁾. Le calcul de la distribution angulaire du flux à la sortie du capillaire⁽¹¹²⁾ d'après DAYTON⁽¹¹³⁾ montre la formation d'un "dard" ou d'un jet atomique.

80.

En plaçant une sonde à 0,9 mm du capillaire, des densités de courant électronique de plusieurs centaines d'ampères par cm^2 avaient été obtenues⁽¹⁰⁷⁾ sous une tension inférieure à 4 V (800 A/cm^2 pour $T = 2000^\circ\text{K}$, $T_c = 650^\circ\text{K}$). Un faisceau lumineux à la sortie du capillaire, interprété comme un jet de plasma (totalement ionisé par ionisation de surface pensait-on, par suite du grand nombre de chocs avec les parois) avait également été observé⁽¹⁰⁷⁾ pour une distance émetteur-collecteur de 40 mm et une tension de 400 V ($T = 1000^\circ\text{K}$, $T_c = 573^\circ\text{K}$, champ magnétique 180 gauss). On pouvait donc penser posséder là des bases de départ très encourageantes pour une étude de sources d'électrons à haute densité. On a donc construit un canon électronique utilisant cette cathode, mais comme nous l'avons dit, c'est l'étude de la cavité qui a permis d'interpréter les résultats obtenus.

VI.2. EXTRACTION D'ELECTRONS.

Avec un canon de structure identique à celui décrit pour la cavité, nous avons retrouvé les résultats obtenus à basse pression lors de l'étude préliminaire avec une sonde (figure 37); mais il n'a pas été possible d'élever la température du bain de césium au dessus de 560°K , car des arcs apparaissent et le maximum obtenu a été 8 A/cm^2 à $T = 2200^\circ\text{K}$ et $T_c \approx 550^\circ\text{K}$.

On constate sur la figure 37 que les résultats expérimentaux ne suivent pas du tout une loi du type RICHARDSON-DUSHMAN (les lignes pointillées représentent la densité de courant de saturation en provenance d'une plaque de Ta ou de Mo compte tenu de l'abaissement du travail de sortie par le recouvrement de césium), mais qu'ils s'ordonnent en fonction de T_c sur une courbe qui a même allure que celle de la loi de SaHa j_p (figure 8). Par analogie avec le cas de la cavité, on peut supposer que les électrons émis correspondent au flux aléatoire des électrons du plasma présents à la section de sortie du capillaire, plasma dont la concentration est évidemment inférieure, du fait de la conductance, à celle qui existerait dans la cavité précédente à même T et même T_c . Le raccord des points expérimentaux pour $T = 2000^\circ\text{K}$ et la courbe théorique j_p s'effectue très bien si l'on divise l'ordonnée par $20^{(108)}$: $j = \frac{1}{20} j_p$. Cette courbe est représentée en traits pleins sur la figure 37.

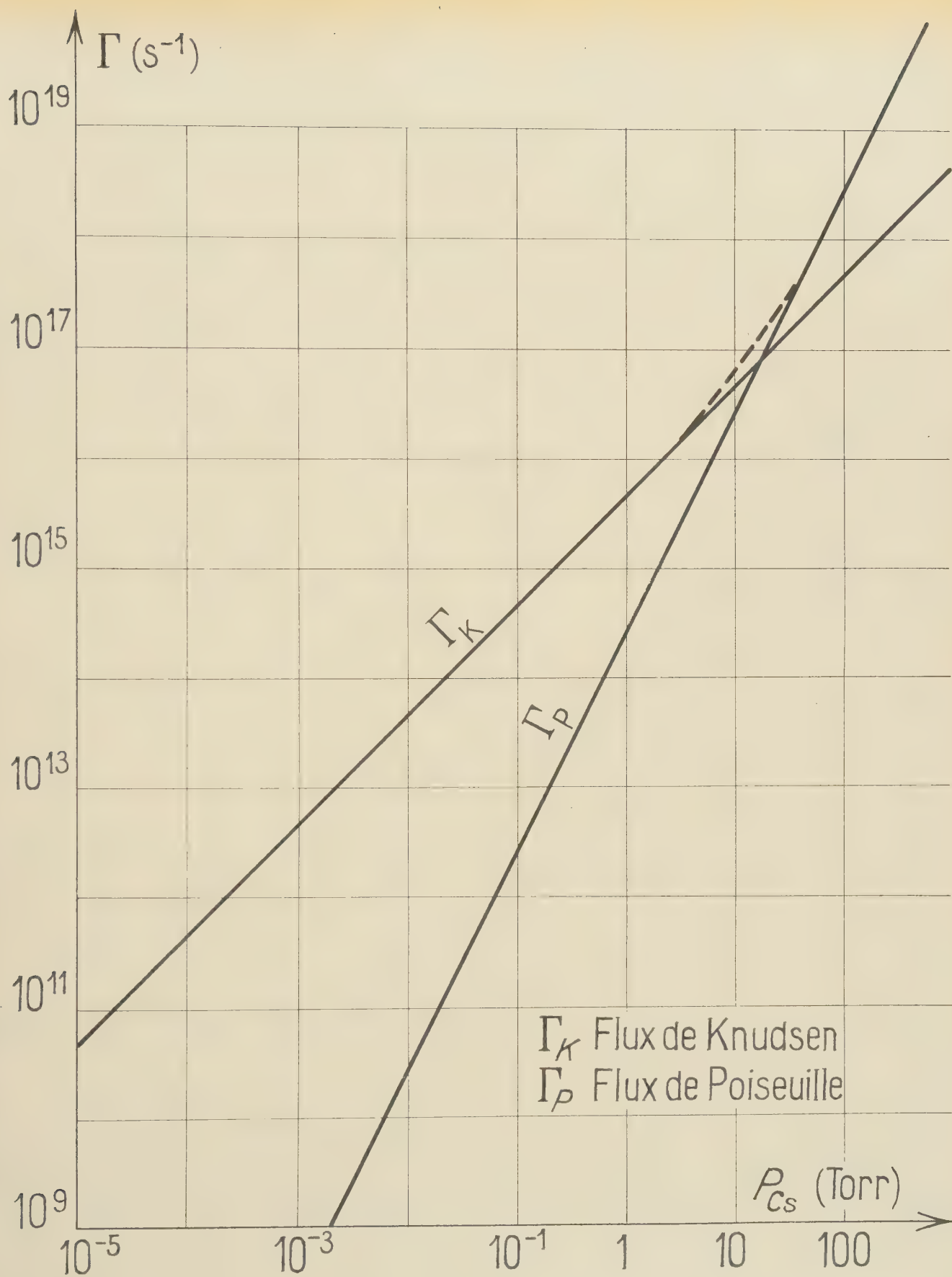


FIG.36

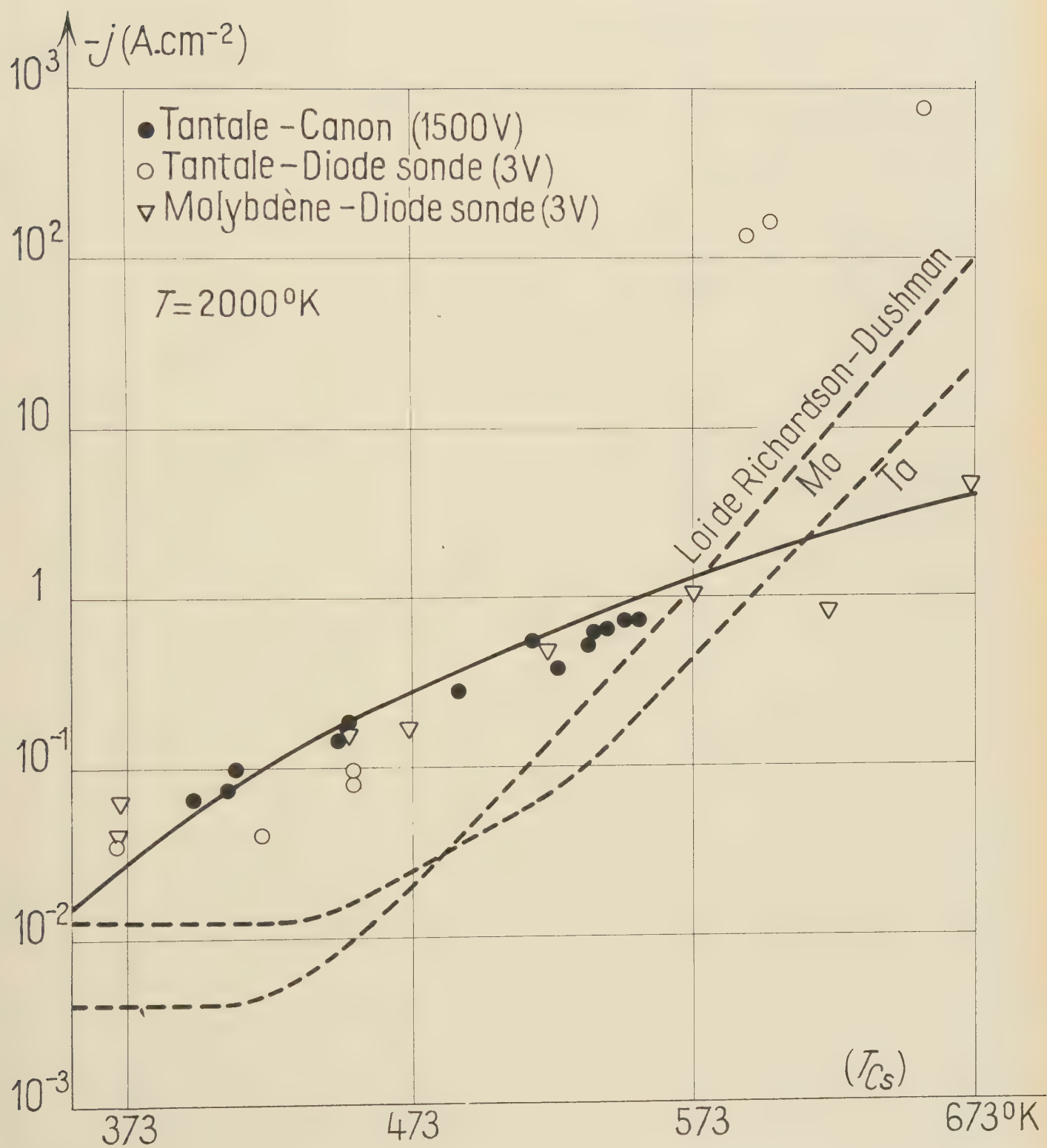


FIG.37

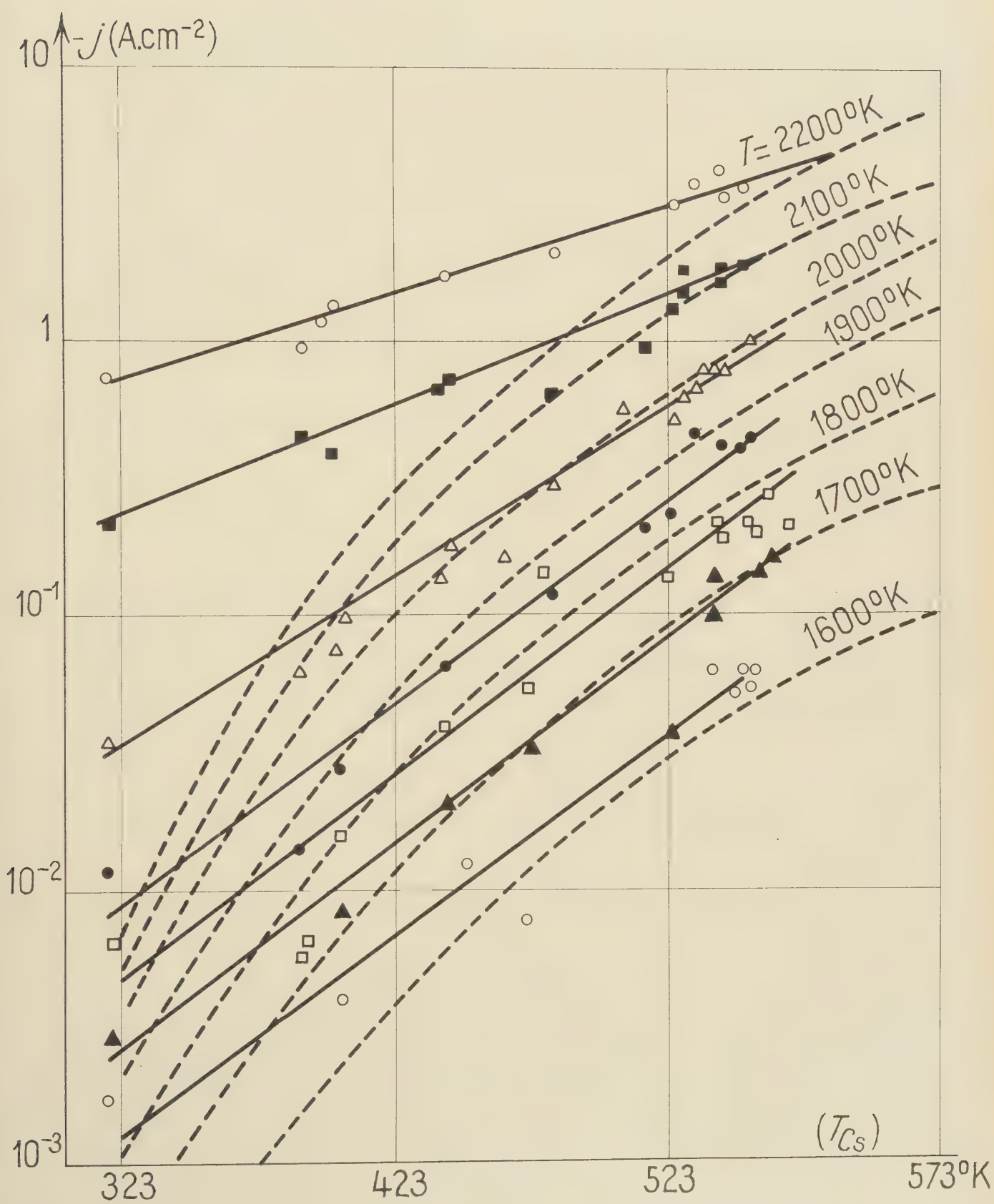


FIG.38

Ce bon accord se maintient avec le même facteur 20 pour toutes les températures du capillaire, aux effets de bord près à bas T_{ca} . Sur la figure 38 les courbes en pointillé $\frac{1}{20} j_p$ représentent à peu près correctement l'ensemble des résultats obtenus avec le capillaire.

Ainsi, du point de vue courants électroniques, tout se passe comme si, à la section de sortie du capillaire existait un plasma dont la concentration $n_p(L)$ serait le $1/20$ de celle $n_p(0)$ qui existe à l'entrée, $n_p(L)$ étant liée à j par :

$$j = q \frac{n_p(L) \bar{v}}{4}$$

L'interprétation théorique du rapport $\frac{n_p(L)}{n_p(0)} = \frac{1}{20}$ est malaisée. On sait en effet qu'en régime de KNUDSEN, le flux de molécules débité par un tube de longueur L et de rayon R est :

$$\Gamma_K = \frac{8R^3}{3L} \left(\frac{\pi}{2\pi M kT} \right)^{1/2} \Delta P$$

Ce flux ne dépendant que de la différence de pression $\Delta P = P(0) - P(L)$ entre les réservoirs amont et aval. $P(L)$, la pression (isotrope) dans l'enceinte à vide où débouche le capillaire, est ici négligeable. Le flux unitaire débité est donc, en divisant par πR^2 :

$$V_K = v(L) = \frac{8R}{3L} \frac{P(0)}{(2\pi M kT)^{1/2}}$$

tandis que le flux aléatoire unitaire dans le réservoir amont est :

$$V(0) = \frac{P(0)}{(2\pi M kT)^{1/2}}$$

D'où le rapport des deux flux :

$$\frac{v(L)}{V(0)} = \frac{8R}{3L} = \frac{1}{18,7} \neq \frac{1}{20}$$

on retrouve bien le facteur $1/20$, mais pour le rapport des flux de neutres (le degré d'ionisation du plasma est faible). Définissant $n_o(L)$ comme $n_p(L)$ de façon à pouvoir écrire comme si l'isotropie des vitesses était réalisée, $v(L) = \frac{n_o(L) \bar{v}}{4}$ on a donc :

$$\frac{n_o(L)}{n_o(0)} \neq \frac{1}{20}$$

d'où l'on devrait tirer en appliquant la loi de SAHA :

$$\frac{n_p(L)}{n_p(0)} \approx \frac{1}{\sqrt{20}}$$

l'interprétation des phénomènes est en réalité compliquée par des effets de bout et la présence d'un champ électrique empêchant la sortie des ions.

Comme dans l'étude de la cavité, des oscillations ont été mises en évidence; elles possèdent les mêmes caractéristiques que les précédentes.

VI.3. EXTRACTION DES IONS.

Nous n'avons que très peu de points expérimentaux dans le cas des canons à capillaire, mais nous avons repris quelques mesures de courant ionique relevé à l'aide de sondes.

Supposant toujours $\frac{n_p(L)}{n_p(0)} \approx \frac{1}{\sqrt{20}}$ nous avons porté sur la figure 39 en fonction de T_{Cs} le courant aléatoire d'ions i_{ap} dans un plasma où la concentration d'ions est $n_p(L)$. Pour le courant i_{as} on a appliqué la loi de SAHA-LANGMUIR à l'extrémité du capillaire prenant pour $n_0(L)$ le $1/20$ de $n_0(0)$, et pour ϕ le travail de sortie du tantale plongé dans une vapeur de césium où la concentration serait $n_0(L)$. L'accord est assez satisfaisant.

VI.4. CONCLUSION.

La longueur du capillaire, loin de jouer un rôle important dans l'ionisation du césium, n'apparaît plutôt que comme un inconvénient obligeant à élever la température du bain de césium, pour obtenir des résultats comparables à ceux de la cavité.

Dans le cas d'extraction d'ions, la contribution de la gaine étant prépondérante on a intérêt à avoir des pores assez fins pour être exclusivement remplis d'une gaine d'ions. On augmente ainsi la densité de courant ionique tout en diminuant

la proportion de neutres émis. On a donc proposé⁽¹¹⁴⁾ d'utiliser comme source d'ions une grille métallique à pores très fins, fermant une cavité chauffée contenant un plasma de césium : la conductance est très grande ce qui abaisse la pression de césium à maintenir à l'entrée des pores; la température de l'ioniseur peut être très élevée contrairement aux corps frittés par exemple; la porosité est ordonnée et tous les pores ont même diamètre ce qui permet de ramener les phénomènes observés à ce qui se passe dans un seul pore.

-:-:-

Chapitre VII

EXTRACTION D'IONS PAR UNE GRILLE.

-:-:-

VII.1. INTRODUCTION.

Primitivement, la grille par les pores de laquelle les ions allaient être extraits, devait posséder 50.000 pores de $12 \mu \times 90 \mu$ par cm^2 , soit une transparence de 54 %. Un échantillon de très petite dimension nous avait été montré par la maison ENGELHARD. Mais celle-ci a rencontré de grandes difficultés dans la réalisation, par électro-érosion, d'une grille de dimensions plus grandes ($3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$). Après de nombreux essais infructueux, il a été décidé de faire une grille à pores plus gros; et nous sommes finalement entré en possession de deux grilles en tungstène de $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ et 20μ d'épaisseur, comportant environ 40.000 trous de $30 \mu \times 30 \mu$ par cm^2 , soit une transparence de 36 %.

VII.2. CALCUL DE L'OPTIQUE ⁽¹¹⁵⁾

Les densités de courant à extraire étant importantes, cette optique devait posséder une grande pervéance, et nous avons tenu compte des phénomènes de charge d'espace dans le faisceau extrait, étalement du faisceau et possibilité de formation d'une cathode virtuelle.

La loi de charge d'espace de CHILD-LANGMUIR peut s'écrire :

$$j = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \left(\frac{2e}{M} \right)^{1/2} \frac{E^{3/2}}{d^{1/2}}$$

Pour éviter les risques de claquage, on a intérêt à prendre E le plus petit possible. Ainsi pour pouvoir extraire un courant de l'ordre de 100 mA/cm^2 il faut 70 kV à 1 cm ($E = 70 \text{ kV/cm}$), 9 kV à 2 mm ($E = 45 \text{ kV/cm}$) ou 2,5 kV à 1 mm ($E = 25 \text{ kV/cm}$). Toutefois si l'on veut conserver une source de diamètre suffisant, disons de l'ordre de 2 mm, il n'est pas souhaitable pour des raisons d'ouverture relative, de descendre au-dessous d'une distance $d = 2 \text{ mm}$. Ceci conduit à une pervéance :

$$\mathcal{P}_i = \frac{I}{V^{3/2}} = 3,8 \cdot 10^{-9}$$

(la pervéance équivalente d'un faisceau d'électrons serait $\mathcal{P}_e = \left(\frac{M}{m}\right)^{1/2} \mathcal{P}_i = 1,9 \cdot 10^{-6}$)

PIERCE a déterminé quelle devait être la forme des électrodes pour qu'un faisceau parallèle d'électrons puisse être extrait d'une cathode. Le résultat reste valable pour les ions⁽¹¹⁶⁾ ; le canon doit posséder une électrode conique formatrice faisant un angle de $67^\circ 30'$ avec l'axe, et une électrode extractrice à surface de révolution, courbée dans la direction des potentiels croissants.

Le trou d'extraction doit être choisi un peu plus grand que le diamètre de la source pour tenir compte de la vitesse initiale transversale des ions, ce qui conduit à $R \approx 1,1 \text{ mm}$. Le potentiel au centre du trou est alors 8,3 kV quand on applique 10 kV à l'électrode à cause de la pénétration du champ⁽¹¹⁷⁾ ce qui avec $d = 2 \text{ mm}$ permet d'extraire 95 mA/cm^2 .

Nous avons calculé l'étalement d'un faisceau d'ions Ca^+ initialement parallèle d'après⁽¹¹⁷⁾. C'est le même que celui d'un faisceau d'électrons de pervéance $\left(\frac{M}{m}\right)^{1/2}$ fois plus grande. On peut donc utiliser les abaques donnant le rayon réduit $\frac{r}{r_0}$ d'un faisceau d'électrons en fonction de la distance réduite $\frac{x}{r_0}$ pour différentes pervéances⁽¹¹⁸⁾, à condition d'utiliser les pervéances électroniques équivalentes.

Nous avons également calculé d'après⁽¹¹⁷⁾ la distance maximale à laquelle on peut placer le collecteur et qu'on ne peut dépasser sous peine de faire apparaître

une cathode virtuelle et des phénomènes d'hystérésis. Ainsi, si l'on veut extraire 120 mA/cm^2 d'un pore avec 10 kV, la densité de courant injectée dans l'espace extracteur-collecteur sera 60 mA/cm^2 si la transparence de la grille est de 50 %, et le collecteur devra être placé à 8,5 mm de l'extracteur.

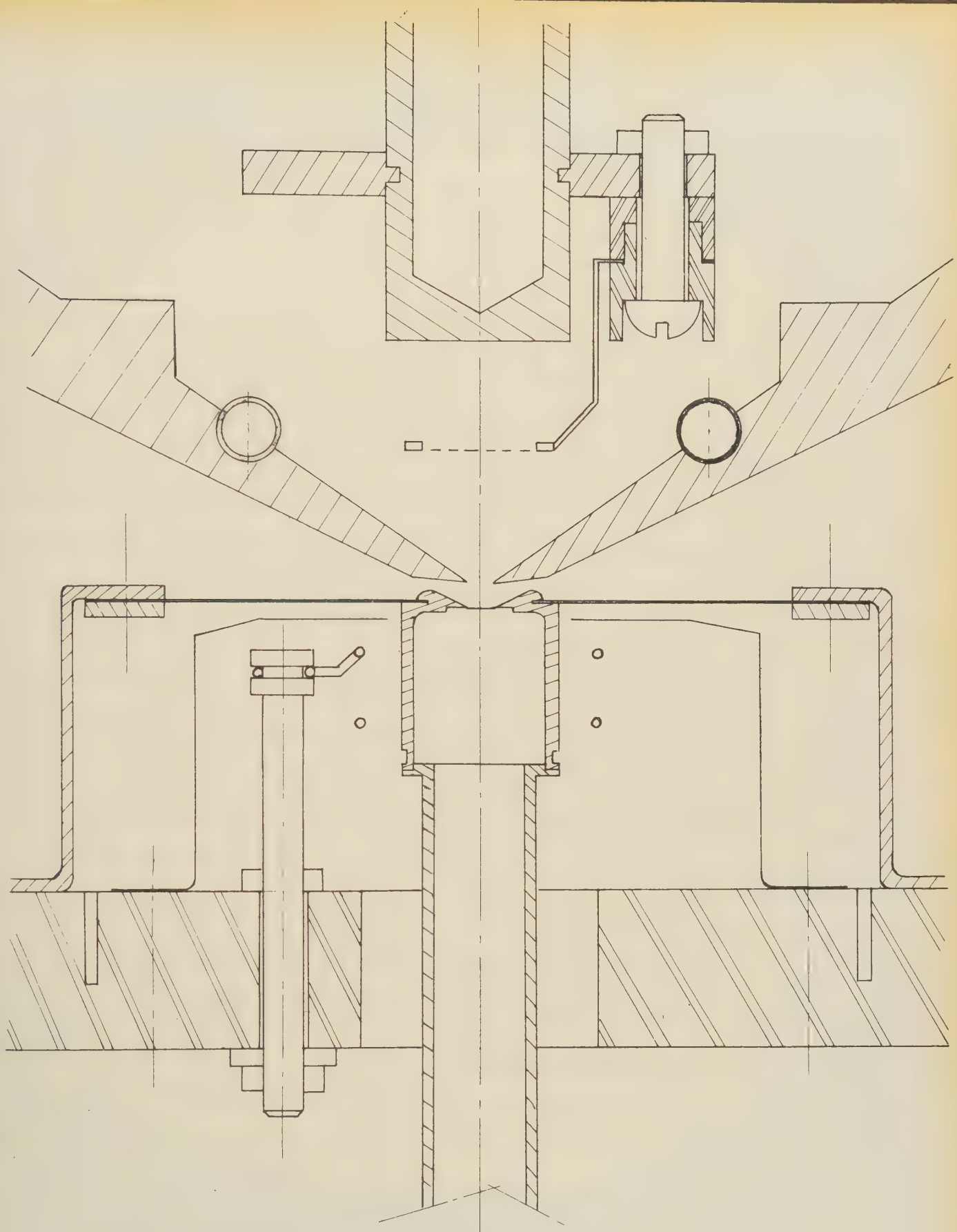
Pour éviter l'émission secondaire d'électrons par le collecteur, une grille constituée par quatre fils de tungstène, et portée à un potentiel négatif d'une trentaine de volts doit être placée entre l'extracteur et le collecteur (à 8 mm de l'extracteur, le collecteur peut alors être repoussé 8 mm plus loin).

Un système de refroidissement de l'extracteur et du collecteur a été prévu. Le plan de l'optique est donné figure 40.

VII.3. DESCRIPTION DU DISPOSITIF :

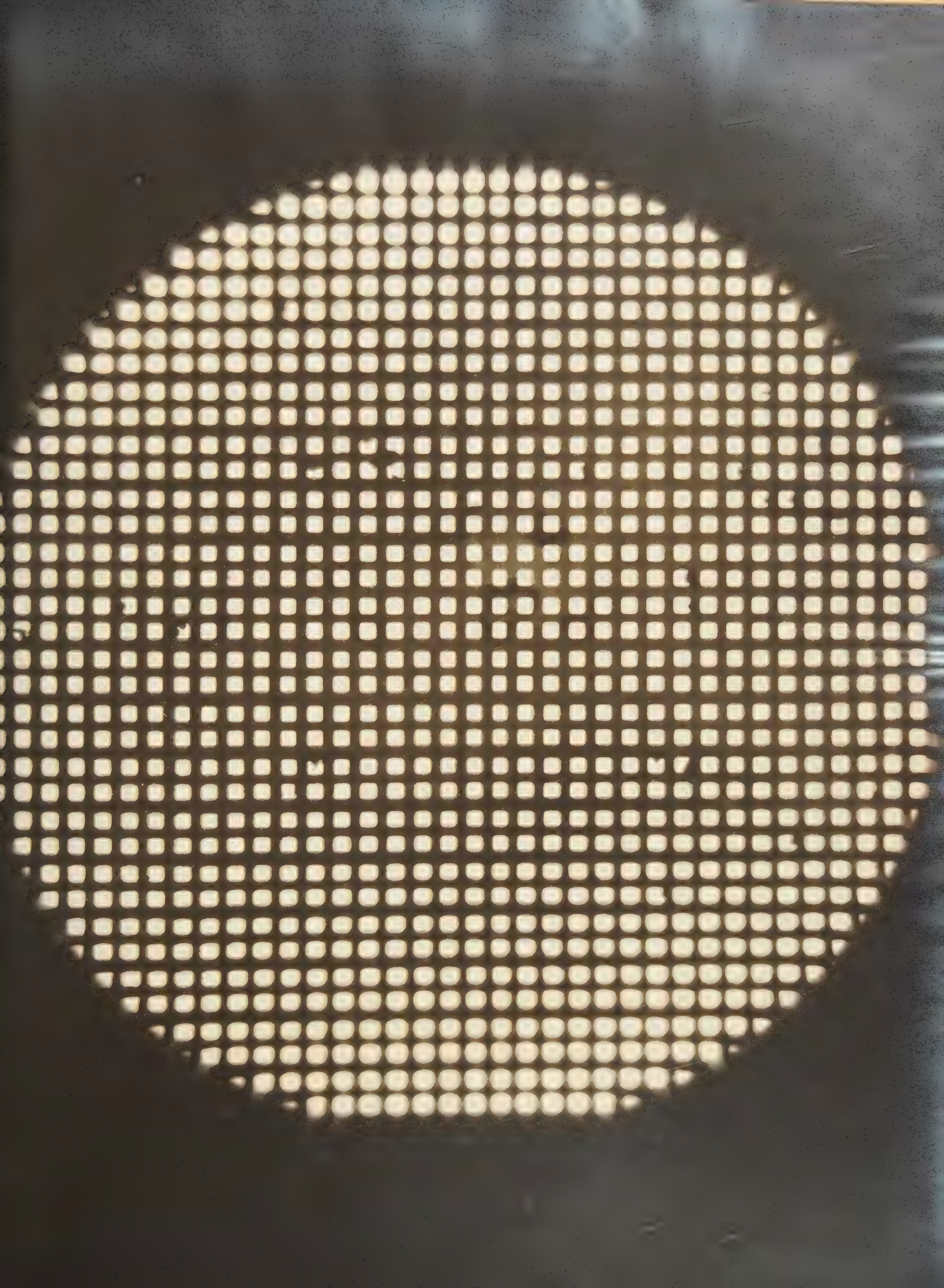
C'est sensiblement le même que celui utilisé pour l'étude de la cavité. Cette fois la cavité en tantale de 10 mm x 12 mm comporte vers le haut une ouverture de 2 mm de diamètre fermée par la grille de tungstène (1053 trous de $30 \mu \times 30 \mu$ comme le montre la figure 41; la surface émissive, celle des pores, est sensiblement 1 mm^2). La température des bords de la grille est mesurée à l'aide d'un pyromètre à travers une fenêtre de visée ménagée dans le couvercle de la cloche à vide.

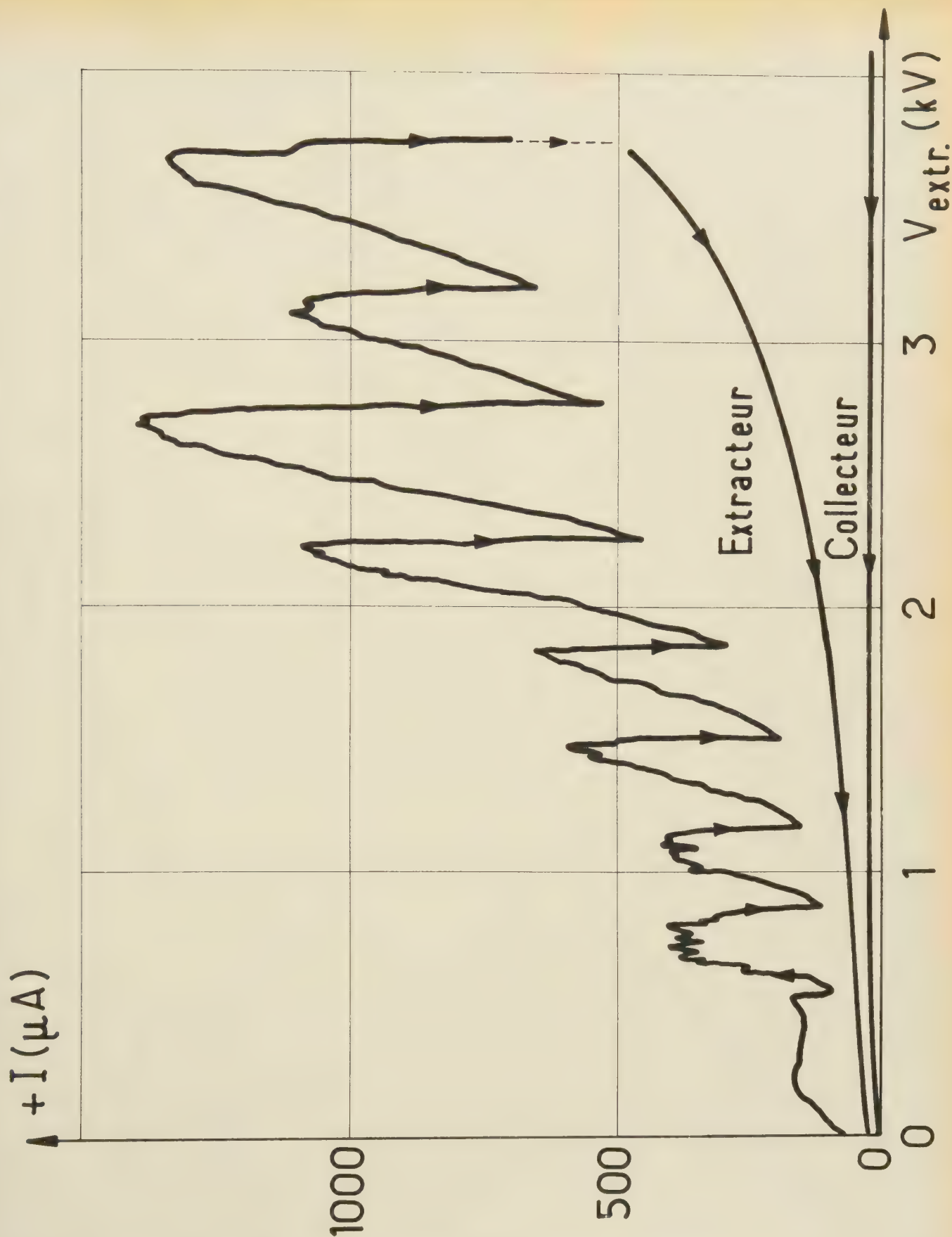
Contrairement aux dispositifs précédents, le réservoir de césium a été placé à l'intérieur de l'enceinte à vide, ce qui a contraint de passer les fils du thermocouple sur deux passages distincts isolés à 10 kV et à âme de cuivre, l'isolement des passages habituels fer-constantan étant insuffisant. Il s'est avéré par la suite qu'un support portait ombre sur un des deux passages qui recevaient donc un rayonnement différent des parties chaudes du tube, ce qui introduisait une différence de potentiel parasite faussant les lectures de T_{ca} d'une trentaine de degrés. Pour obtenir des lectures correctes on a dû opérer comme suit : le réservoir de césium étant refroidi par circulation d'eau à 20°C, on



PLAN D'OPTIQUE

FIG.40





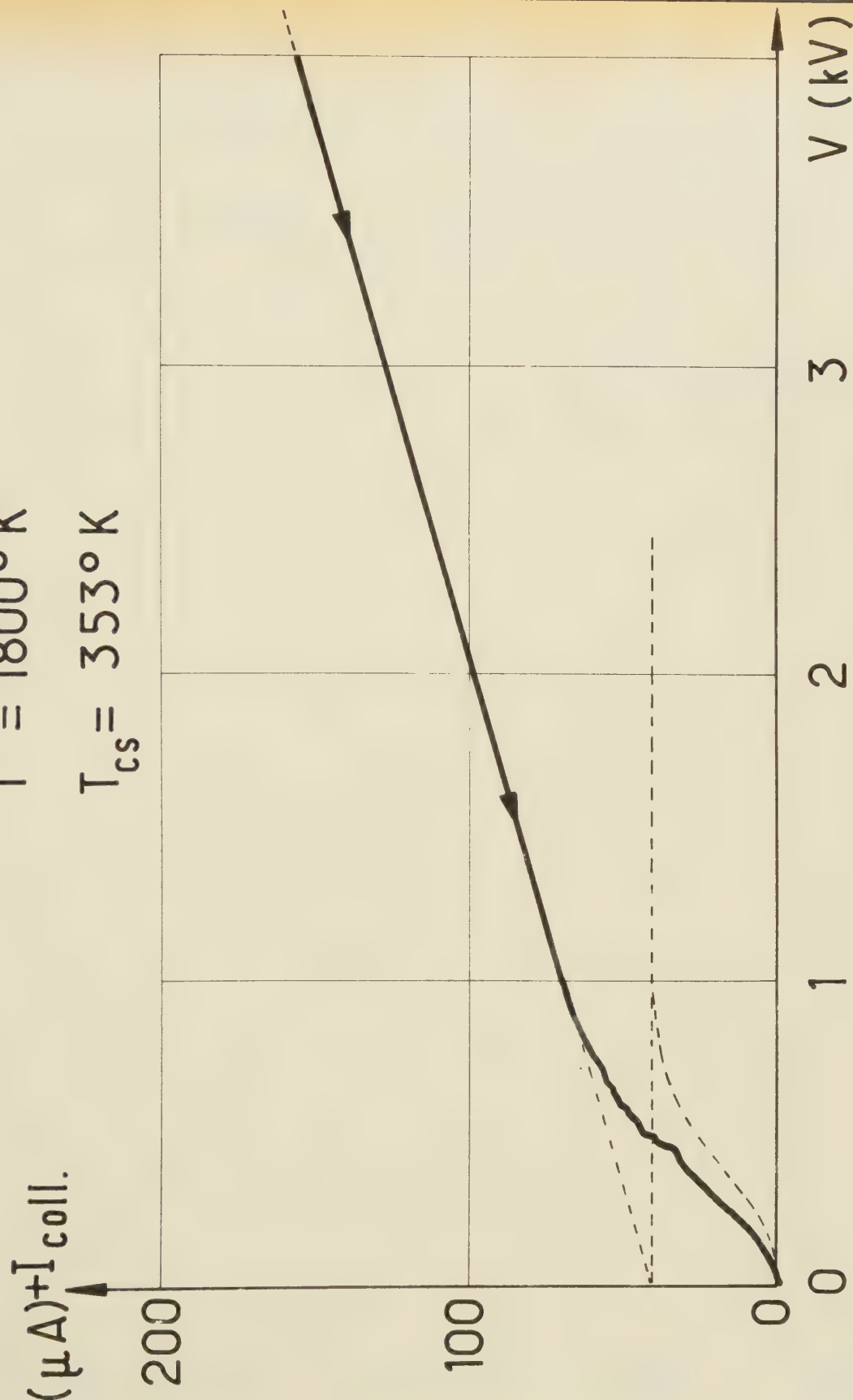
Influence de l'émission secondaire
sur le courant extracteur

FIG. 42

Courbe 113

$T = 1800^{\circ}\text{K}$

$T_{cs} = 353^{\circ}\text{K}$



Courant ionique reçu par le collecteur
en fonction de V ($T=1800^{\circ}\text{K}$, $T_{cs}=353^{\circ}\text{K}$)

FIG.43

Courbe 113

$T = 1800^{\circ} \text{K}$

$T_{cs} = 353^{\circ} \text{K}$

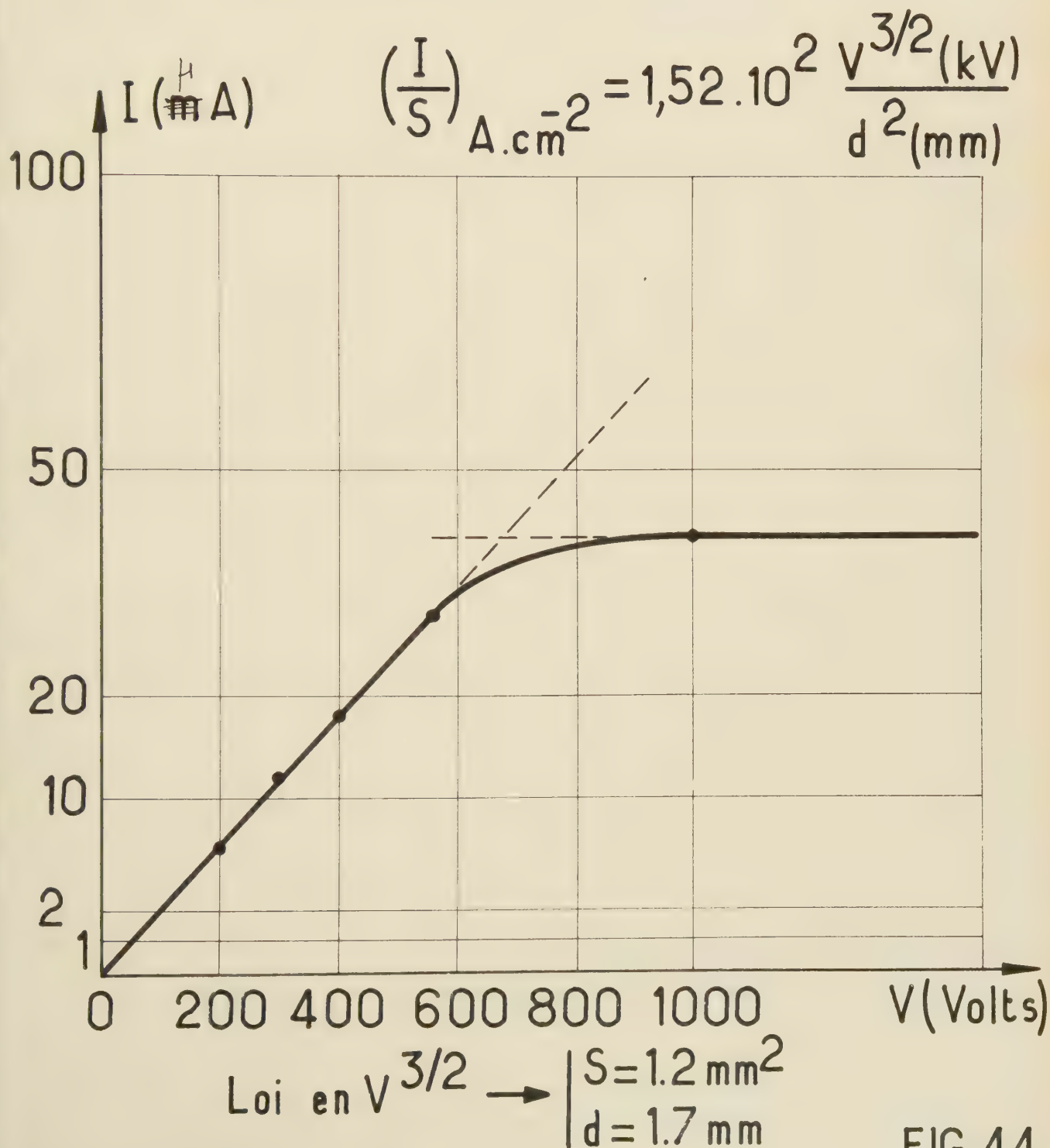


FIG.44

porte la cavité à la température T désirée, et on attend la stabilisation des températures dans l'enceinte (en particulier celle des passages du thermocouple), on lit alors l'indication du galvanomètre. On peut ensuite faire varier T_c à T constant, les variations de potentiel ne dépendant plus que de T_c .

VII.4. EXTRACTION D'IONS.

Les mesures ont été faites principalement à 1800, 1900 et 2000°K, variant de 295 à 413°K. La grille supresseuse destinée à repousser les électrons secondaires issus du collecteur était maintenue à - 60 V. Mais on a constaté une forte émission secondaire de l'extracteur quand, recouvert de césium, il était soumis au bombardement ionique; ce qui provoquait des claquages (effet γ). On a donc fait croître à chaque fois la tension d'extraction assez lentement pour attendre que les surfaces soumises au bombardement ionique soient nettoyées; et éviter les claquages. On remarque sur la figure 42 comment, à tension constante, le courant extracteur décroît en fonction du temps, puis se stabilise. Les courbes ont donc été tracées à $V_{extr.}$ décroissant.

Un exemple de courbes obtenues à 1800°K est donné figure 43. La partie linéaire est probablement due à l'ionisation des neutres par les ions du faisceau (la section efficace d'ionisation par les ions croît linéairement avec $\sqrt{V}$), car il ne peut s'agir d'un mauvais isolement émetteur-collecteur. En supposant le phénomène rigoureusement linéaire, on a obtenu par soustraction le courant de saturation. La courbe résultante suit la loi en $V^{3/2}$ (figure 44), qui, si l'on suppose $S = 1,2 \text{ mm}^2$, fournit $d = 1,7 \text{ mm}$, ce qui semble correct en admettant un léger recouvrement de césium sur les barreaux de la grille.

On a ainsi obtenu à 1900°K un courant collecteur de 0,7 mA ce qui correspond à une densité de courant débitée par la source ($\pi \text{ mm}^2$) de 22 mA/cm^2 .

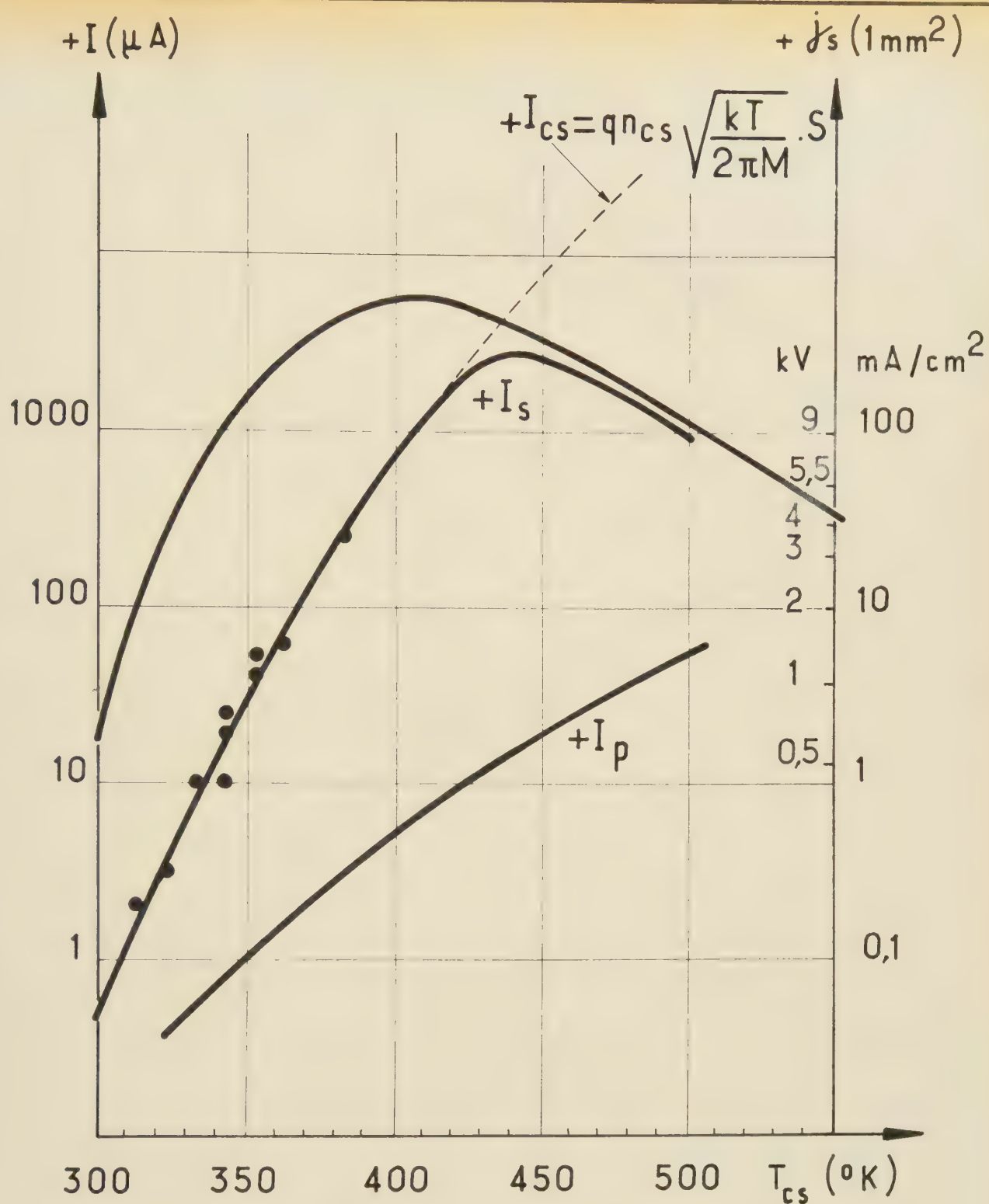
VII.5. INTERPRETATION DES RESULTATS.

On a tracé figure 45 et 46 le flux aléatoire $n_s \frac{\bar{v}}{4}$ correspondant à la concentration d'ions $+n_s$ en équilibre thermodynamique avec le tungstène (courbe supérieure), ainsi que le courant $+I_s$ déduit de la loi de SAHA-LANGMUIR formule (114) où l'on a fait $V_a = V_{cs}$ comme il a été dit au paragraphe IV.6. Ces deux courbes sont tracées pour une surface émettrice $S = 1 \text{ mm}^2$ correspondant à l'aire totale des trous; en effet l'épaisseur de la gaine telle qu'elle a été définie précédemment ne devient inférieure à 15μ qu'au dessus de $T_{cs} = 400^\circ\text{K}$ à $T = 1800^\circ\text{K}$ et de $T_{cs} = 370^\circ\text{K}$ à $T = 1900^\circ\text{K}$. A titre de comparaison on a porté $+I_p$ courant qui serait extrait du plasma s'il n'y avait pas de gaine.

On constate que les résultats expérimentaux suivent la courbe intermédiaire, c'est-à-dire qu'il n'est pas possible d'extraire, en régime permanent, plus d'ions que n'en peut dispenser la vapeur de césium: V_a . Il subsiste alors une gaine d'ions dans le pore, mais tout se passe comme si l'on pouvait appliquer la loi de SAHA-LANGMUIR, l' formule (114) en faisant $V_a = V_{cs}$ et considérer qu'il s'agit d'une ionisation totale de la vapeur de césium.

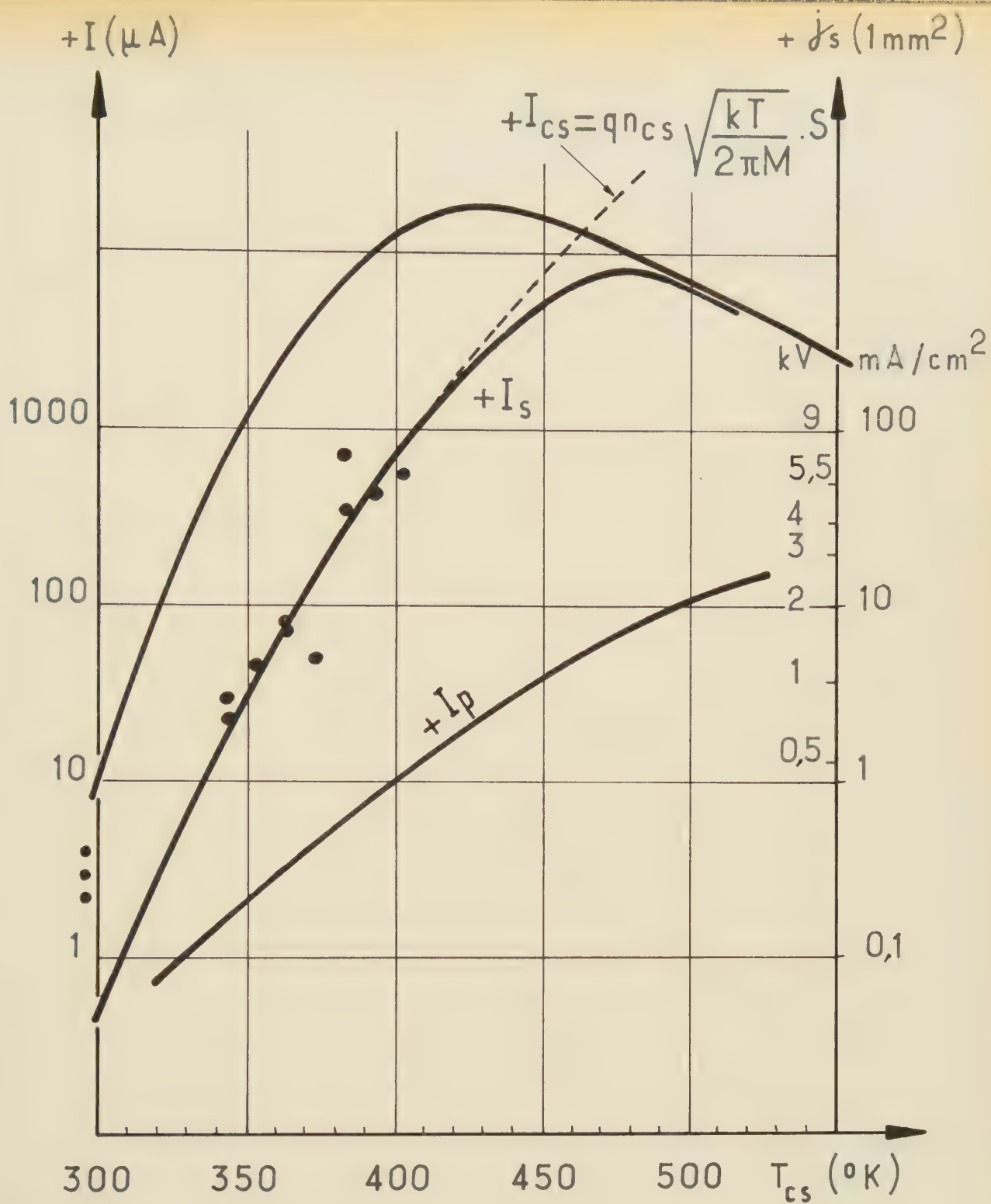
On a essayé à $T = 1500^\circ\text{K}$, en augmentant T_{cs} , d'atteindre la partie décroissante de la courbe, correspondant à un recouvrement croissant de césium, mais la quantité de neutres émis devient tout de suite telle que des arcs et des claquages apparaissent (cf. figure 17) : on peut voir sur la figure 23 qu'à

$T = 1500^\circ\text{K}$, $T_{cs} = 400^\circ\text{K}$ il y a 10 fois plus de neutres que d'ions au voisinage du tungstène.



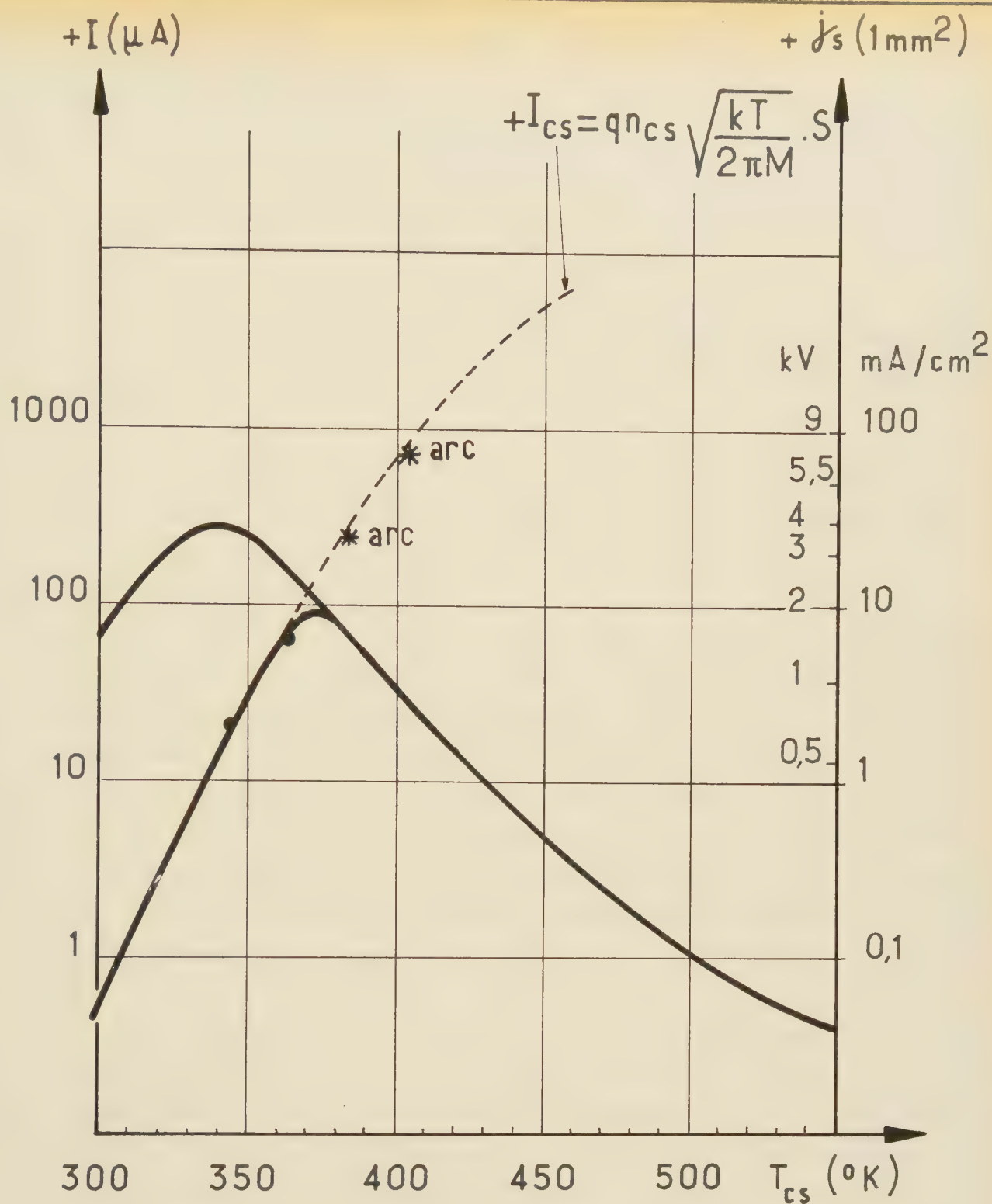
Emission d'ions Cs^+
 Résultats obtenus à $T = 1800^{\circ}K$

FIG.45



Emission d'ions Cs^+
 Résultats obtenus à $T = 1900^{\circ}K$

FIG.46



Emission d'ions Cs^{+}
 Résultats obtenus à $T = 1500^{\circ}K$

FIG.47

CONCLUSION

Le travail que nous présentons est une contribution théorique et expérimentale à l'étude de l'ionisation de surface et de la jonction métal-plasma thermique.

Dans la partie théorique nous avons tenté une mise au point sur ce sujet, en utilisant un certain nombre de travaux classiques, et nous avons apporté quelques résultats nouveaux que nous allons rappeler.

Nous avons précisé la notion de travail de sortie (potentiel chimique, au signe près, des électrons à la surface d'un métal) et montré que, thermodynamiquement, il correspond à un travail contre les forces osmotiques. C'est ainsi que nous avons pu donner une analogie mécanique des d.d.p. de VOLTA et de GALVANI et montrer que toute mesure de potentiel se ramène finalement à la détermination d'un potentiel à l'extérieur d'un métal, au voisinage immédiat de sa surface, mais hors de portée des forces images, et que c'est la raison pour laquelle les d.d.p. de VOLTA et de GALVANI, bien que de nature foncièrement différente, sont d'un même ordre de grandeur.

Nous avons introduit la notion de niveau de FERMI dans un plasma et montré l'analogie étroite entre le contact métal-plasma thermique et les contacts métal-semiconducteur ou métal-électrolyte : courbure des bandes, adsorption, variation de tension superficielle. Nous avons établi la loi de SAHA-LANGMUIR à partir du travail de sortie des trous du métal dans le plasma (notion qui permet de décrire la chimisorption) et étudié la variance du système métal-plasma thermique; nous avons suggéré que le minimum de travail de sortie pourrait correspondre au maximum de tension superficielle du métal, au point où s'annule la charge du métal.

Nous avons indiqué comment les phénomènes de l'ionisation de surface pouvaient se déduire de l'étude de l'équilibre thermodynamique; et en particulier comment on pouvait retrouver les discontinuités et l'hystérésis. Nous avons insisté sur le fait que dans le calcul du flux d'arrivée de césium sur la surface ionisante on devait tenir compte de la présence d'une gaine d'ions; et qu'ainsi, les courbes en S de LANGMUIR ne sont pas tracées à flux d'arrivée constant. Nous avons montré que le coefficient $1/2$ de la loi de SAHA-LANGMUIR, mis en doute par NOTTINGHAM, est bien correct et qu'il s'agissait d'une mauvaise interprétation de résultats expérimentaux; nous avons donné une signification à la relation $T = 3,6 T_{cs}$ invoquée à tort, également par NOTTINGHAM, comme critère d'ionisation totale du césium sur le tungstène.

Nous avons examiné le cas des sources d'ions alimentées "par l'arrière" et montré que les ions pouvaient provenir, soit des pores, soit de la surface frontale entre les pores, suivant que ces pores sont remplis par une gaine d'ions ou par une gaine d'électrons (selon les conditions de température et de pression).

Au point de vue expérimental, nous avons étudié l'extraction d'ions ou d'électrons, de structures creuses contenant un plasma thermique de césium. Les courants mesurés correspondent au flux d'effusion des électrons ou des ions du plasma et de la gaine d'ions; la contribution de cette dernière pouvant devenir prépondérante dans le cas d'extraction d'ions. L'étude de l'extraction d'ions à travers une grille de tungstène à pores identiques, très petits, nous a permis de confirmer notre interprétation du fonctionnement des sources d'ions en tungstène fritté.

Nous avons également présenté quelques résultats nouveaux en annexe. Nous avons donné des courbes universelles concernant la charge d'espace électronique dans des cavités fermées; nous avons étudié l'équilibre entre les espèces atomiques et moléculaires dans un plasma thermique de césium, et montré comment les ions Ca pouvaient devenir prépondérants à haute pression, et basse température, malgré la faible stabilité de la molécule Ca_2 . Nous avons montré comment la statistique de FERMI-DIRAC généralisée permettait de calculer le degré d'ionisation du plasma, la densité équivalente d'état sur le niveau de valence, et le potentiel chimique des trous.

Enfin nous avons examiné l'influence des charges électriques sur la tension superficielle des métaux; la diminution de tension superficielle, proportionnelle au potentiel électrostatique et à la densité de charge superficielle, peut être telle que la surface devient instable. Nous avons suggéré que l'apparition de whiskery observée lors des claquages sous vide, pouvait correspondre à un seuil de tension superficielle.

En conclusion, l'étude du contact métal-plasma thermique, mieux que celle du contact métal-gaz neutre, permet de faire une étude thermodynamique des phénomènes superficiels. Le rôle primordial joué par le travail de sortie, dans tous ces phénomènes apparaît alors naturellement, ainsi que celui des charges électriques superficielles; de plus on a l'avantage d'avoir un équilibre entre les électrons des différentes phases et de disposer d'un diagramme énergétique simple en introduisant le niveau de FERMÍ. Il serait intéressant de poursuivre cette étude dans le sens d'une généralisation de la théorie thermodynamique de la tension superficielle et de l'adsorption (telle celle développée par DEFAY et PRIGOGINE) pour introduire les charges électriques et le travail de sortie. Le système étant parfaitement défini : une phase métallique, une phase superficielle, une phase plasma à la pression P et à la température T , la thermodynamique doit nécessairement indiquer quelles sont les conditions de recouvrement, de tension superficielle et de travail de sortie qui conduisent à la plus grande stabilité du système. C'est la façon la plus naturelle d'introduire l'adsorption, non seulement de neutres ou d'ions, mais aussi d'électrons. Cette méthode, si elle n'autorise pas l'obtention de résultats numériques, devrait permettre de comprendre quelles liaisons existent entre les différentes grandeurs et d'établir des relations entre leurs variations.

ANNEXES

1. CHARGE D'ESPACE ELECTRONIQUE DANS UNE ENCEINTE.

Le problème de la répartition des électrons dans une enceinte métallique fermée a été étudié au début du siècle par VON LAUE⁽⁶⁷⁾ puis par FOWLER⁽¹⁰⁴⁾, mais ce sujet a connu un regain d'activité il y a une quinzaine d'années avec les premières études des cathodes creuses, et a été exposé de nombreuses fois après ces deux auteurs, entre autres par IVEY⁽¹¹⁹⁾ NOTTLINGHAM⁽¹²⁰⁾, WEYLMANN⁽¹²¹⁾, BRODIE et NIEWOLD^(102,103). Nous rappellerons rapidement les principaux résultats et nous donnerons des courbes universelles de charge d'espace en symétrie plane⁽¹²²⁾ (pour la symétrie cylindrique cf.⁽¹⁰⁹⁾).

Soient deux plaques planes parallèles, distantes de $L = 2D$ (cf. figure L'origine des x étant dans le plan de symétrie. avec les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{array}{lll} \text{en } x = 0 & V = V_0 & \frac{dV}{dx} = 0 \\ \text{en } x = +D & V = V_s = 0 & n = n_s \end{array}$$

le potentiel $V(x)$ est donné par l'équation de POISSON-BOLTZMANN.

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{n_s q}{\epsilon_0} e^{\frac{qV(x)}{kT}} \quad (115)$$

qui s'intègre en

$$\boxed{v(x) = \epsilon \operatorname{Log} \frac{\cos \frac{D}{d_0}}{\cos \frac{x}{d_0}}} \quad (116)$$

avec

$$v(x) = \frac{qV(x)}{kT} \quad (117)$$

$$d_0 = \left(\frac{2\epsilon_0 kT}{n_s q^2} \right)^{1/2} \quad (118)$$

Il vient alors :

$$n(x) = \frac{n_o}{\cos^2 \frac{x}{d_o}} \quad (119)$$

Le potentiel au centre atteint une valeur infinie pour $\frac{D}{d_o} = \frac{\pi}{2}$, d'où une concentration limite au centre, qu'on ne peut dépasser :

$$n_{o,lim.} = \frac{\pi^2 \epsilon_o k T}{2 q^2 D^2} \quad (120)$$

et qui correspond à n_s infini. Cette concentration limite est indépendante des propriétés émissives des parois, proportionnelle à T , inversement proportionnelle à D^2 (67, 104, 120). Elle est représentée figure 48.

Puisque $n_{o,lim.}$ est une caractéristique de l'enceinte nous rapporterons toutes les concentrations à $n_{o,lim.}$ et nous poserons :

$$\eta(x) = \frac{n(x)}{n_{o,lim.}} \quad (121)$$

avec $0 < \eta_o < 1$, $0 < \eta_s < \infty$

En remarquant que $\frac{D}{d_o} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\eta_o}$ il vient :

$$\eta_o = 2 \operatorname{Log} \cos \left(\frac{\pi}{2} \sqrt{\eta_o} \right) \quad (122)$$

$$\eta(x) = 2 \operatorname{Log} \frac{\cos \left(\frac{\pi}{2} \sqrt{\eta_o} \right)}{\cos \left(\frac{x}{D} \frac{\pi}{2} \sqrt{\eta_o} \right)} \quad (123)$$

$$\eta(x) = \frac{\eta_o}{\cos^2 \left(\frac{x}{D} \frac{\pi}{2} \sqrt{\eta_o} \right)} \quad (124)$$

$$\eta_s = \frac{\eta_o}{\cos^2 \left(\frac{\pi}{2} \sqrt{\eta_o} \right)} \quad (125)$$

Pour une enceinte de dimension $2D$ donnée, de travail de sortie ϕ et à la température T , on détermine d'abord n_s par (27) et $n_{o,lim}$ par (120) d'où η_s

η_o se calcule par (125) et cet abaque est donné figure 49. Le rapport $\frac{\eta_o}{\eta_s} = \frac{n_o}{n_s}$ représente l'importance de la charge d'espace. On voit que tant que $\eta_s < 1$ il n'y a pas de charge d'espace; elle se manifeste rapidement dès que n_s dépasse $n_{o,lim.}$

94.

Quand n_s tend vers l'infini, le potentiel au centre tend vers $-\infty$ mais lentement, comme le montre la figure 50, où l'on a représenté V_0 en fonction de η_s . A titre d'exemple avec une enceinte de tungstène à 2000°K ($n_s = 10^9 \text{ cm}^{-3}$) de dimension $L = 1 \text{ cm}$ ($n_{e,m.} = 4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$) on a $\eta_s = 2,5 \cdot 10^2$, $V_0 \approx 1$, $V_0 = -0,95 \text{ V}$; pour $L = 10 \text{ cm}$ on aurait $\eta_s = 2,5 \cdot 10^4$, $V_0 = -1,7 \text{ V}$.

Enfin à partir de (124) nous avons tracé sur la figure 51 le profil des concentrations pour diverses valeurs de η_s . On voit nettement apparaitre la charge d'espace à partir de $\eta_s = 1$.

Finalement le paramètre important est η_s qu'on peut mettre sous la forme

$$\eta_s = \frac{4D^2}{\pi^2 d_s^2} \quad (126)$$

où d_s , à $\sqrt{2}$ près la longueur de DEBYE à la surface, d'après (118), ne dépend que des propriétés de la paroi. Le problème de l'existence d'une charge d'espace se ramène donc à la comparaison de deux grandeurs⁽¹⁰³⁾ :

- Si $D \ll d_s$ on a affaire à une enceinte "de petite dimension", il n'y a pas de charge d'espace.

- Si $D \gg d_s$ l'enceinte est "de grande dimension", la charge d'espace importante.

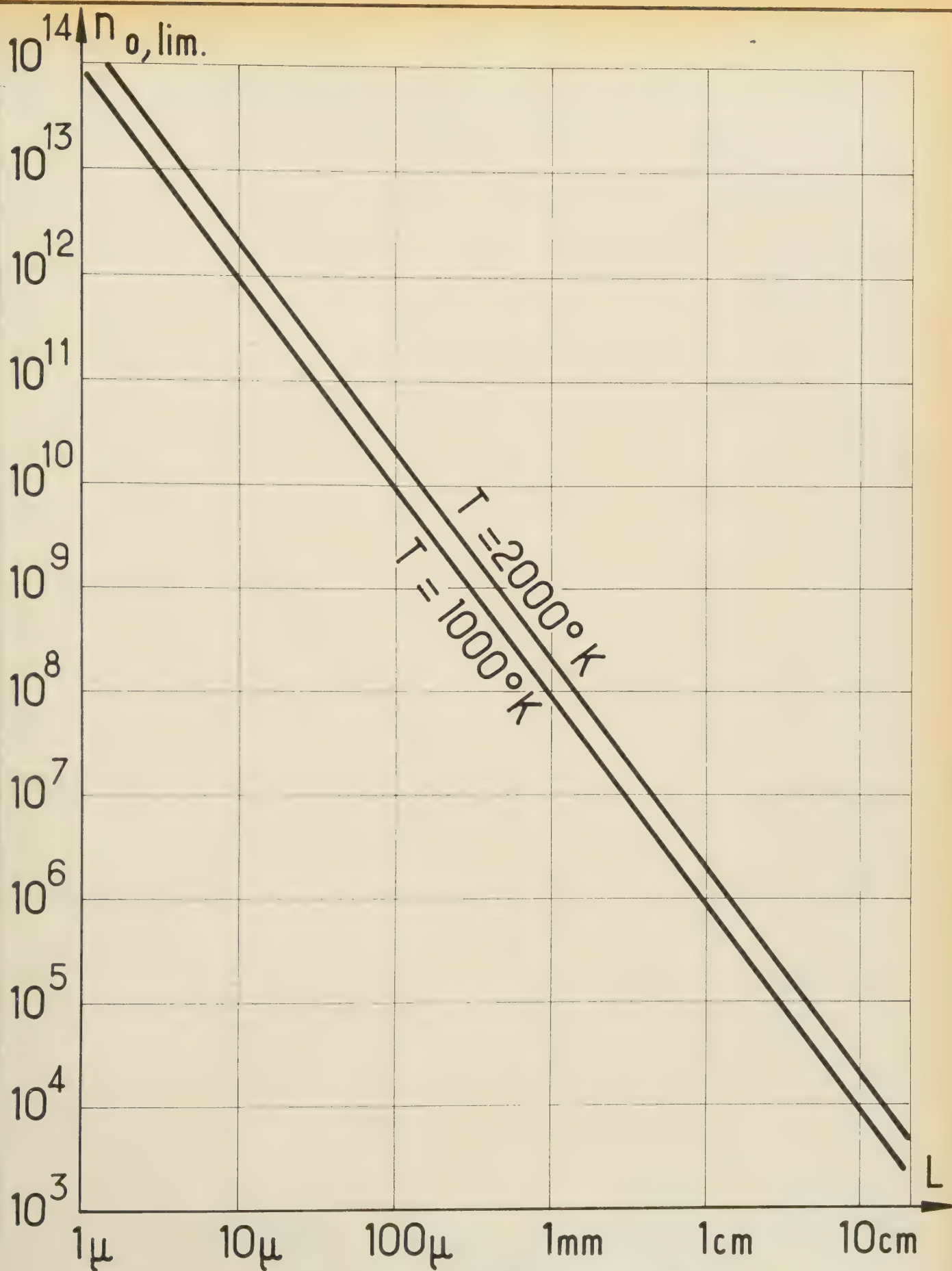
Pour ce dernier cas BRODIE et FLEWOLD⁽¹⁰³⁾ ont donné les approximations suivantes pour le potentiel et la concentration à une faible distance y_g de la paroi

$$v(y_g) = -2 \log \left(1 + \frac{y_g}{d_s} \right) \quad (127)$$

$$n(y_g) = n_s \left(\frac{d_s}{d_s + y_g} \right)^2 \quad (128)$$

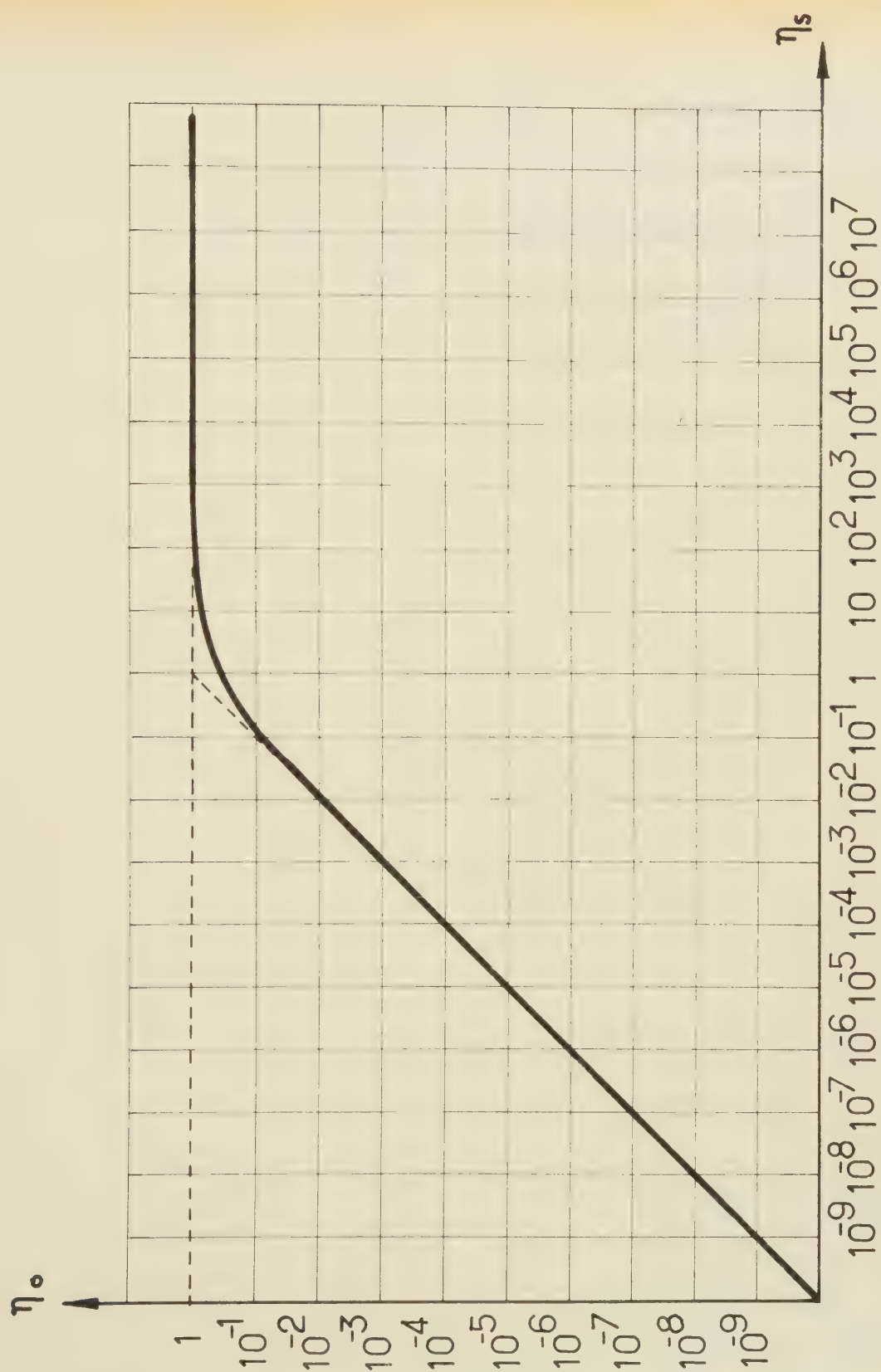
Nous en déduisons le champ électrique à la surface (champ retardateur).

$$E_s = \frac{2kT}{q} \frac{1}{d_s} \quad (129)$$



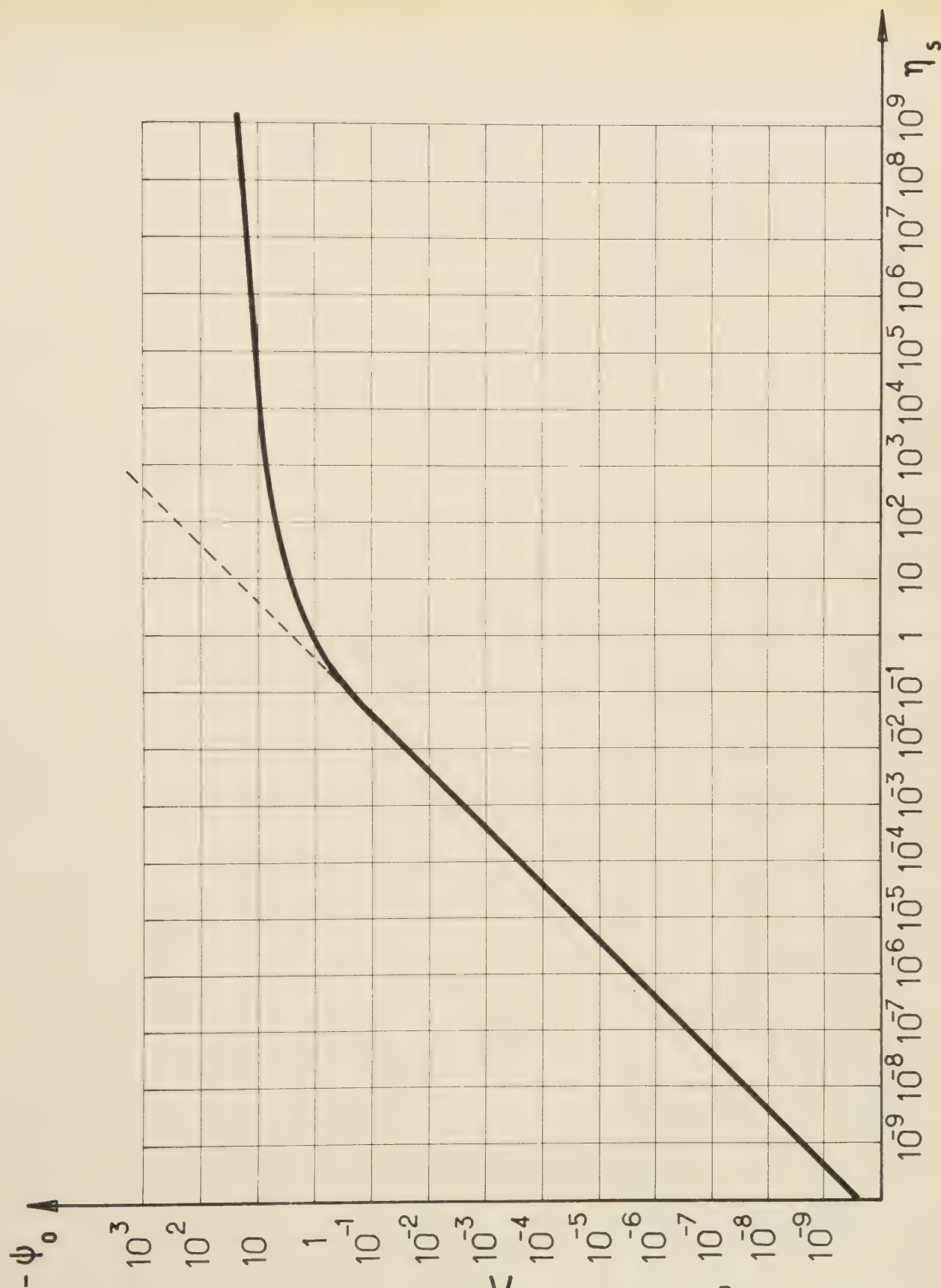
Concentration limite au centre d'une enceinte
métallique en fonction de sa dimension $L = 2D$

FIG.48



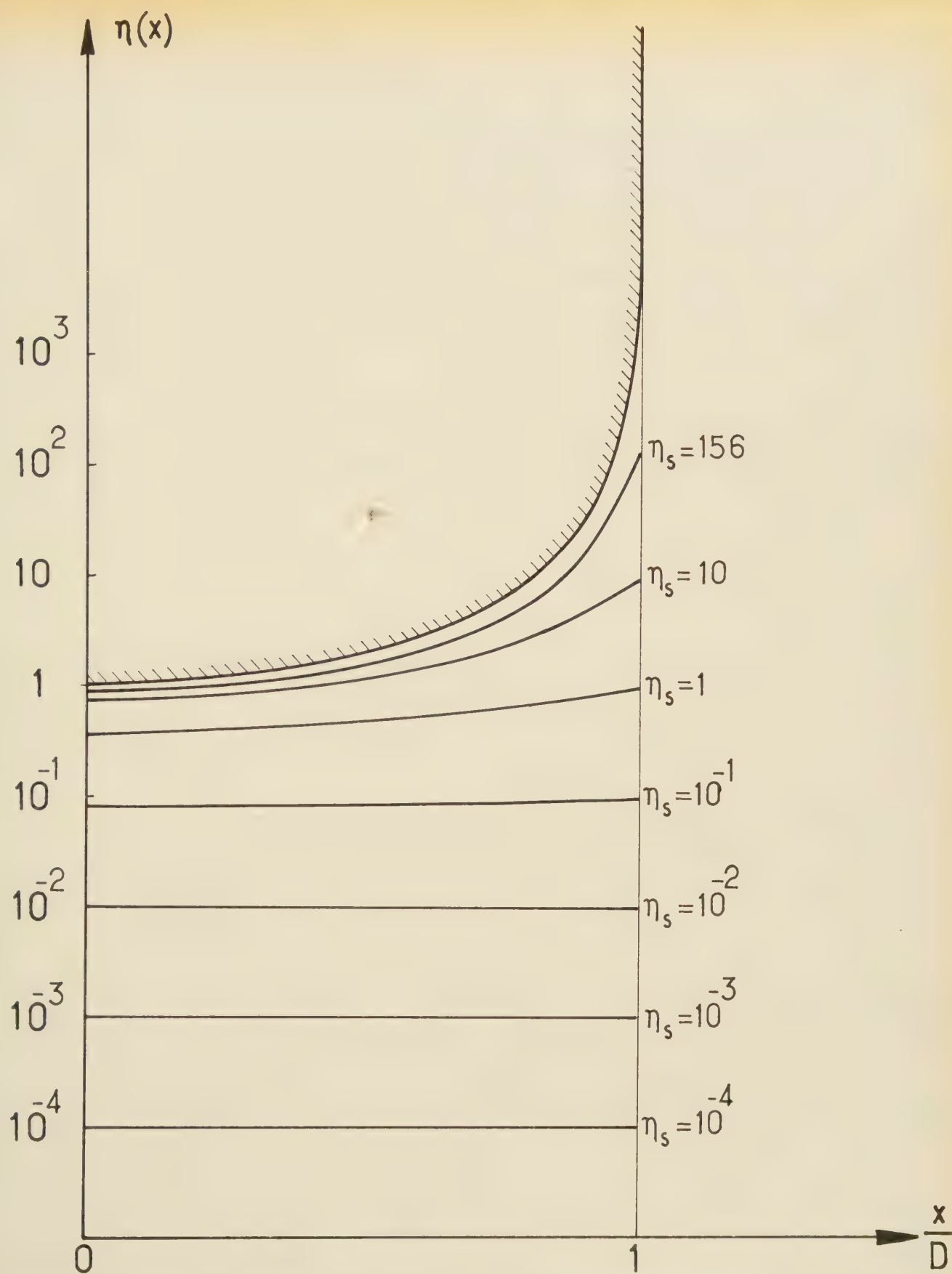
Relation entre $\eta_s = \frac{n_s}{n_{o,lim.}}$ et $\eta_o = \frac{n_o}{n_{o,lim.}}$

FIG. 49



Relation entre $\psi_0 = -\frac{qV_0}{kT}$ et $\eta_s = \frac{n_s}{n_{0,\text{lim}}}$.

FIG. 50



PROFIL TRANSVERSAL DE LA CONCENTRATION
ENTRE DEUX PLAQUES PLANES PARALLELES.
COURBES UNIVERSELLES.

FIG. 51

et par neutralité électrique le nombre d'électrons "adsorbés" dans la gaine :

$$\Gamma_e = n_s d_s \quad (130)$$

d_s est ainsi l'épaisseur qu'aurait l'atmosphère électronique au dessus d'une plaque métallique dans le vide (D infini), si on y imposait une concentration constante égale à n_s .

Remarquons que pour une plaque métallique plongée dans un plasma; les quantités d'ions et d'électrons adsorbés dans la gaine (formule 99) peuvent s'écrire avec des notations évidentes :

$$\Gamma_i = +n_s d_{si} - n_p d_p \quad (131)$$

$$\Gamma_e = -n_s d_{se} - n_p d_p \quad (132)$$

généralisant ainsi la formule (130)

2. PRESSION THERMOMOLECULAIRE.

Soit un gaz contenu dans deux enceintes portées à des températures différentes T_1 et T_2 et réunies par une canalisation de diamètre D . Deux cas sont à considérer suivant que D est petit ou grand devant le libre parcours moyen des molécules.

1/ $D \ll \lambda$; les deux réservoirs sont réunis par un capillaire, un corps poreux ou un orifice très petit dans un diaphragme. KUNDSÉN a montré que, comme l'avait prévu MAXWELL, il y avait transport de matière (effusion) jusqu'à ce qu'il existe une différence de pression dite "thermomoléculaire" entre les deux compartiments.

$$\frac{P_1}{P_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

Cela se montre très aisément dans le cas d'un trou en paroi mince : à l'équilibre les flux d'effusion, $v = \frac{n\bar{v}}{4} = P (2\pi M kT)^{-1/2}$, d'un compartiment vers l'autre sont égaux. La théorie complète ressortit à la thermodynamique des phénomènes irréversibles^(66,123)

On peut étendre ce résultat au cas d'une variation continue de température le long d'une canalisation.

2/ $D \gg \lambda$; l'expérience montre qu'il s'établit un double déplacement gazeux, des parties froides vers les parties chaudes à la périphérie du tube, des parties chaudes vers les parties froides ou centre, les pressions étant les mêmes dans les deux réservoirs.

$$P_1 = P_2$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{T_2}{T_1}$$

Application :

Dans le cas où l'une des enceintes sert de réservoir de césium liquide à la température T_{cs} et à la pression P_{cs} (pression de vapeur saturante) et où l'autre est portée à la température $T > T_{cs}$ la pression et la concentration de vapeur de césium dans cette dernière sont::

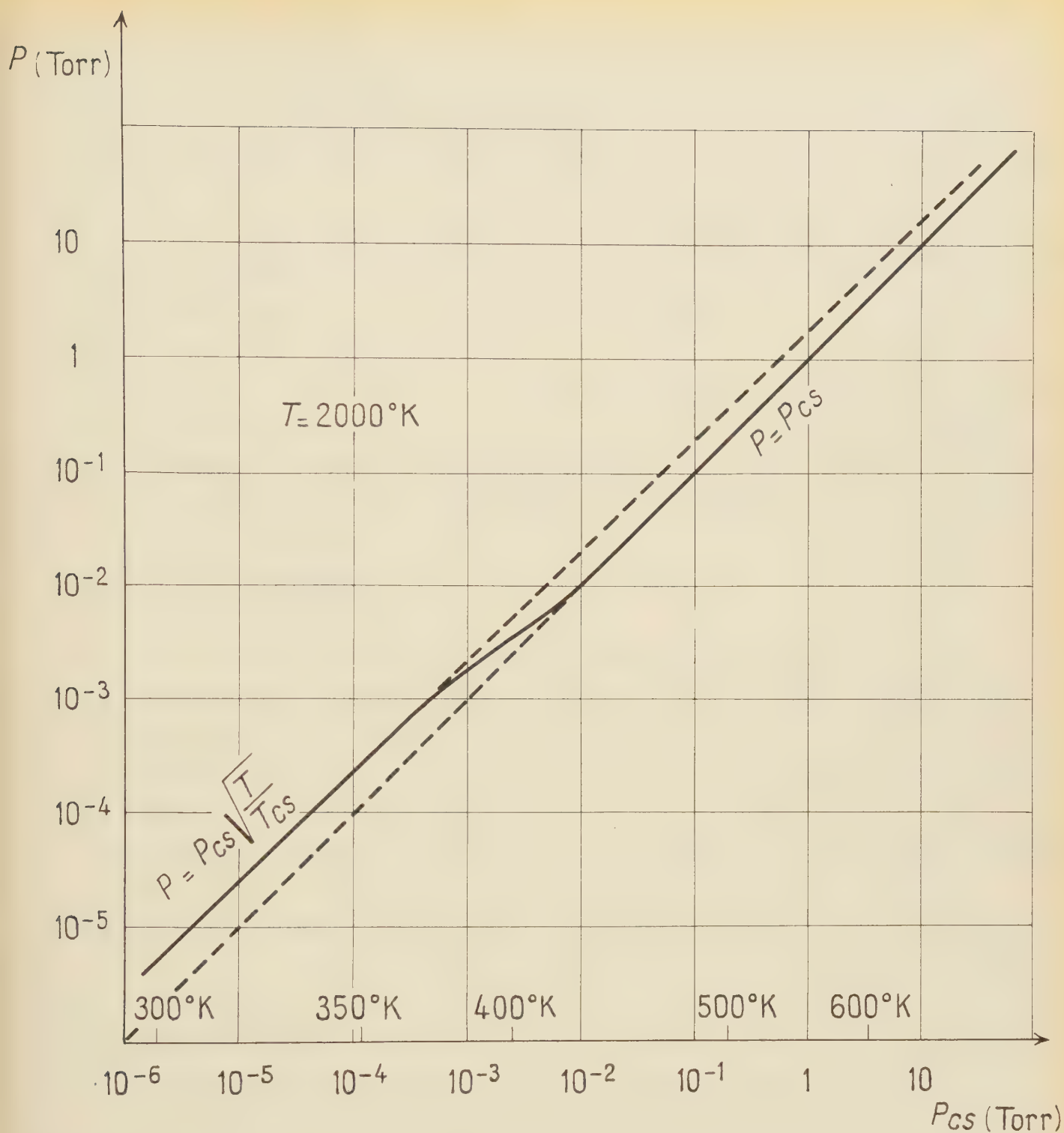
- Si $D \gg \lambda$

$$\left| \begin{array}{l} P_g = P_{cs} \\ n_g = n_{cs} \frac{T_{cs}}{T} \\ v_g = v_{cs} \left(\frac{T_{cs}}{T} \right)^{1/2} \end{array} \right. \quad (133)$$

- Si $D \ll \lambda$

$$\left| \begin{array}{l} v_g = v_{cs} \\ P_g = P_{cs} \left(\frac{T}{T_{cs}} \right)^{1/2} \\ n_g = n_{cs} \left(\frac{T_{cs}}{T} \right)^{1/2} \end{array} \right. \quad (134)$$

Dans nos expériences le tube de communication avait un diamètre de l'ordre de 5 mm et on avait $\lambda \simeq D$ pour $T_{cs} = 420^\circ K$.



Pression de césium à l'entrée du capillaire
ou de la cavité.

Influence du tube d'arrivée de césium.

FIG.52

Ainsi pour $T_{ca} > 450^\circ\text{K}$ ($D > 10\lambda$) les formules (133) doivent s'appliquer, tandis que pour $T_{ca} < 360^\circ\text{K}$ ($D < \frac{\lambda}{10}$) ce sont les formules (134).

La figure 52 montre les modifications apportées à la pression de césium à l'entrée de la cavité ou du capillaire quand on tient compte du tube de communication.

Néanmoins comme les abaques utilisés employaient les relations (134) et que les déterminations de ϕ ont été faites sur des convertisseurs^(43,44) où ces formules s'appliquent, nous avons préféré conserver pour toutes les températures les relations (134) pour des raisons d'homogénéité.

3. L'ION MOLECULAIRE Cs_2^+

La présence de bandes d'absorption de la molécule Cs_2 dans le spectre de la vapeur de césium^{*} a été reconnue très tôt (vers 1930); cette molécule est peu stable, son énergie de dissociation est $E_d = 0,45 \text{ eV}^{(125)}$, mais comme son énergie d'ionisation est également faible : $E_m = 3,20 \text{ eV}^{(125,126)}$ sa contribution à la concentration électronique du plasma peut-être pas négligeable. Ainsi aux fortes pressions, les ions Cs_2^+ peuvent-ils être les ions dominants^(126,127,128)

Dans le plasma on est donc en présence de trois réactions équilibrées :



auxquelles on peut appliquer les lois d'action de masse:

$$\frac{[e][\text{Cs}^+]}{[\text{Cs}]} = K_c(T) \quad (135)$$

$$\frac{[\text{Cs}]^2}{[\text{Cs}_2]} = K_o(T) \quad (136)$$

$$\frac{[e][\text{Cs}_2^+]}{[\text{Cs}_2]} = K_i(T) \quad (137)$$

* Ces bandes d'absorption peuvent même affecter fortement les températures mesurées au pyromètre à travers la vapeur de césium⁽¹²⁴⁾.

Calculons les diverses constantes d'équilibre. K_c est la constante classique de la loi de SAHA :

$$K_c = \frac{g_e g_i}{g_o} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

De la même façon, si l'on admet que les fonctions de partition, de rotation et de vibration sont les mêmes pour Cs_2 et Cs_2^+ on a :

$$K_1 = \frac{g_e g_{Cs_2^+}}{g_{Cs_2}} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_m}{kT}}$$

g_{Cs_2} et $g_{Cs_2^+}$ sont les poids statistiques électroniques des niveaux fondamentaux de Cs_2 et Cs_2^+ . La molécule Cs_2 étant dans l'état $^1\Sigma_g$ on a : $g_{Cs_2} = 1$, $g_{Cs_2^+} = 2$

Reste à calculer K_o . Nous l'obtiendrons en écrivant la condition d'équilibre

$$\mu_{Cs_2} = 2\mu_o$$

Le potentiel chimique μ_{Cs_2} est la somme de différents termes ⁽²⁾

terme de translation	$\mu_{tr} = kT \log \frac{n_o h^3}{(4\pi M kT)^{3/2}}$
----------------------	--

terme électronique	$\mu_{el} = -kT \log g_{Cs_2}$
--------------------	--------------------------------

terme nucléaire et de rotation	$\mu_{rot, nucl.} = -kT \log \frac{kT}{E_r} \frac{e^2}{2}$
--------------------------------	--

terme de vibration	$\mu_{vib} = \frac{E_v}{2} + kT \log (1 - e^{-\frac{E_v}{kT}})$
--------------------	---

où E_r et E_v sont les énergies d'excitation des premiers niveaux de rotation et de vibration, et $2M$ la masse de la molécule Cs_2 .

Il convient encore de tenir compte des énergies potentielles. En prenant ici comme énergie potentielle nulle celle d'un atome de césium au repos à l'infini, la molécule Cs_2 possède une énergie potentielle $-E_d$, et les potentiels chimiques des atomes et des molécules s'écrivent :

$$\mu_o = kT \log \frac{n_o h^3}{g_o (2\pi M kT)^{3/2}} \dots \dots \dots (138)$$

$$\mu_{Cs_2} = kT \log \left[\frac{n h^3}{g_{Cs_2} (4\pi M kT)^{3/2}} \cdot \frac{2E_2}{\rho^2 kT} \left(1 - e^{-\frac{E_v}{kT}}\right) \right] + \frac{E_v}{2} - E_d \quad (139)$$

La relation $\mu_{Cs_2} = 2\mu_0$ peut alors se mettre sous la forme :

$$\frac{n_c^2}{n} = K_0(T)$$

avec

$$K_0(T) = \frac{g_0^2}{g_{Cs_2}} \left(\frac{\pi M kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2E_2}{kT} \left(1 - e^{-\frac{E_v}{kT}}\right) e^{-\frac{2E_d - E_v}{2kT}}$$

Ce résultat n'est cependant pas absolument rigoureux car on a négligé l'anharmonicité des vibrations et la correction de distension liée à la variation du moment d'inertie de la molécule quand elle vibre. Les niveaux de vibration de Cs_2 sont d'ailleurs fortement occupés, car dans la gamme de température qui nous intéresse $\frac{E_v}{kT} \ll 1$; en effet $E_v = 5 \cdot 10^{-3}$ eV⁽²⁵⁾. On peut alors écrire :

$$K_0(T) = \frac{g_0^2}{g_{Cs_2}} \left(\frac{\pi M kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2E_2 E_v}{(kT)^2} e^{-\frac{2E_d - E_v}{2kT}} \quad (140)$$

soit numériquement :

$$K_0(T) = 5,75 \cdot 10^{29} \frac{E_2}{\sqrt{T}} e^{-\frac{5200}{T}} \text{ cm}^{-3}$$

La valeur de E_2 n'est pas connue, nous prendrons assez arbitrairement $E_2 = 10^{-5}$ eV en considérant les valeurs décroissantes dans la série des alcalins⁽²⁵⁾
 $Li_2 = 1,6 \cdot 10^{-4}$ eV, $Na_2 = 4 \cdot 10^{-5}$ eV, $K_2 = 2 \cdot 10^{-5}$ eV.

Les trois constantes d'équilibre K_c , K_0 , K_1 ont été représentées sur la figure 55.

3.1. Equilibre entre atomes et molécules neutres.

Calculons la proportion δ de molécules Cs_2 dans la population des neutres :

$$\delta = \frac{P_{Cs_2}}{P_{Cs} + P_{Cs_2}} = \frac{P_{Cs_2}}{P_0}$$

100.

où P_0 est la pression partielle des neutres dans le plasma. Aux pressions relativement élevées qui nous intéressent ici le plasma est peu ionisé et $P_0 \neq P$ (P : pression totale).

Avec :

$$\begin{aligned} P_0 &= p_{Cs} + p_{Cs_2} \\ K_{op} &= K_0 kT = \frac{p_{Cs}^2}{p_{Cs_2}} \\ x &= \frac{P_0}{K_{op}} \end{aligned}$$

Il vient :

$$\delta = \frac{-2x + 1 - \sqrt{4x + 1}}{2x}$$

(on remarque que $\delta \sim x$ quand $x \rightarrow 0$, en fait pour $x < 10^{-1}$) Ceci nous permet de tracer δ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour différentes pressions P_0 sur la figure 54. Si on compare avec le cas de la molécule d'iode qui a même structure électronique $\sum g$, une masse voisine, mais qui est plus stable ($E_d = 1,54$ eV) il est satisfaisant de constater que ce calcul conduit à une plus grande dissociation : à 2000°K et à la pression atmosphérique on trouve expérimentalement pour l'iode⁽²⁾ $\eta = 94,95$ soit^(*) $\delta = 2 \cdot 10^{-2}$, alors qu'on obtient ici $\delta \approx 4 \cdot 10^{-4}$

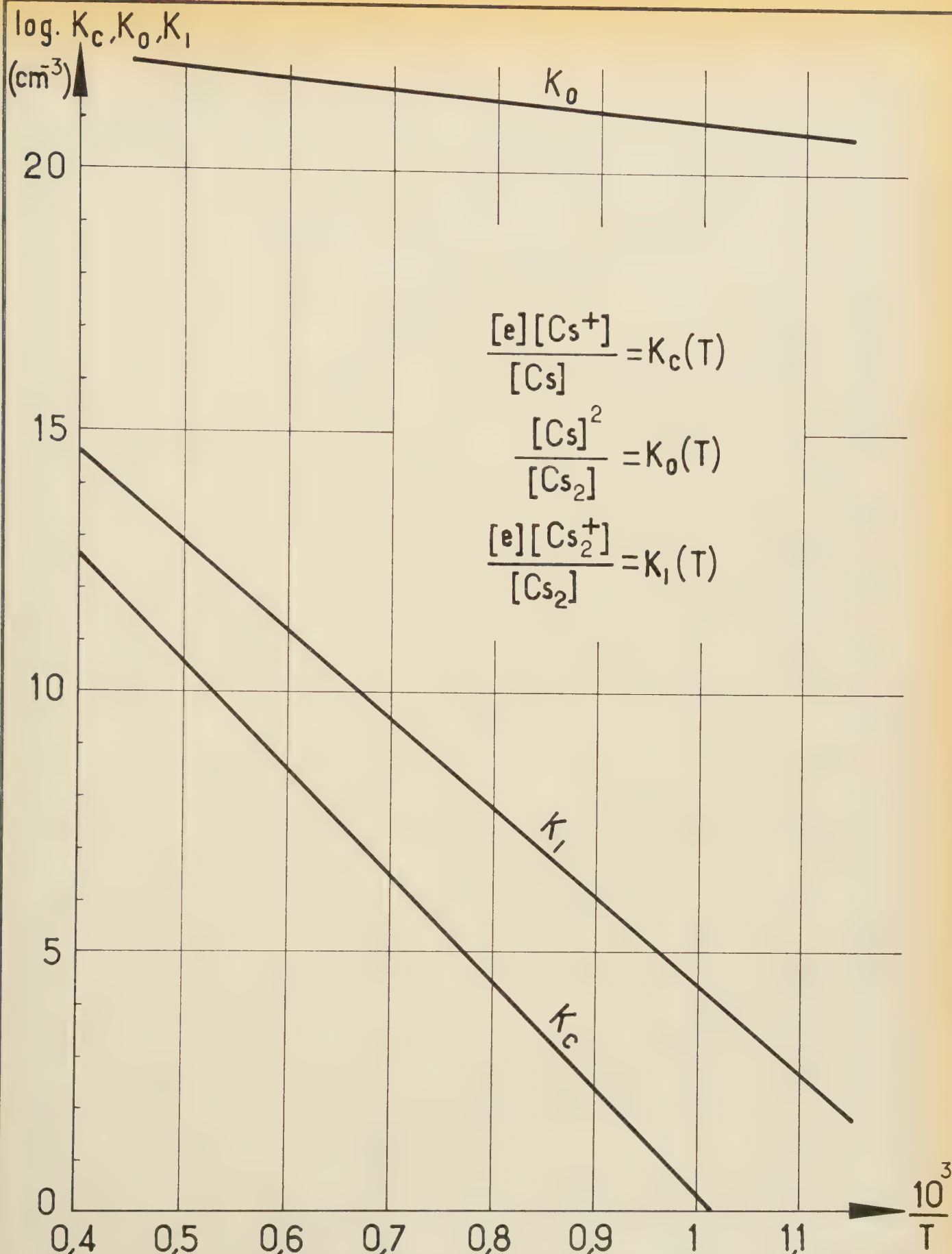
3.2. Equilibre entre les ions atomiques et moléculaires.

Eliminons $[e]$ entre les deux lois de SAHA, il vient

$$\frac{[Cs_2^+]}{[Cs^+]} = \frac{K_1}{K_2} \frac{[Cs_2]}{[Cs]} = \frac{4\alpha}{1-\alpha} e^{\frac{E_i - E_m}{kT}}$$

Ce rapport est donc proportionnel à la pression (quand $\delta \ll 1$) et décroît très rapidement avec la température. On voit sur la figure 55 qu'à 10 torr et à 1000°K il y a à peu près autant d'ions moléculaires que d'ions atomiques, bien qu'il y ait 10^4 fois moins de molécules neutres que d'atomes neutres.

(*) $1-\delta$ n'est pas le taux de dissociation η de la molécule. η est le degré d'avancement à l'équilibre de la réaction $Cs_2 \rightleftharpoons 2Cs$ et se rapporte au nombre initial de molécules Cs_2 avant dissociation; $1-\delta = \frac{2\eta}{1+\eta}$.



CONSTANTES D'ÉQUILIBRE DU PLASMA
THERMIQUE DE CÉSIIUM.

FIG.53

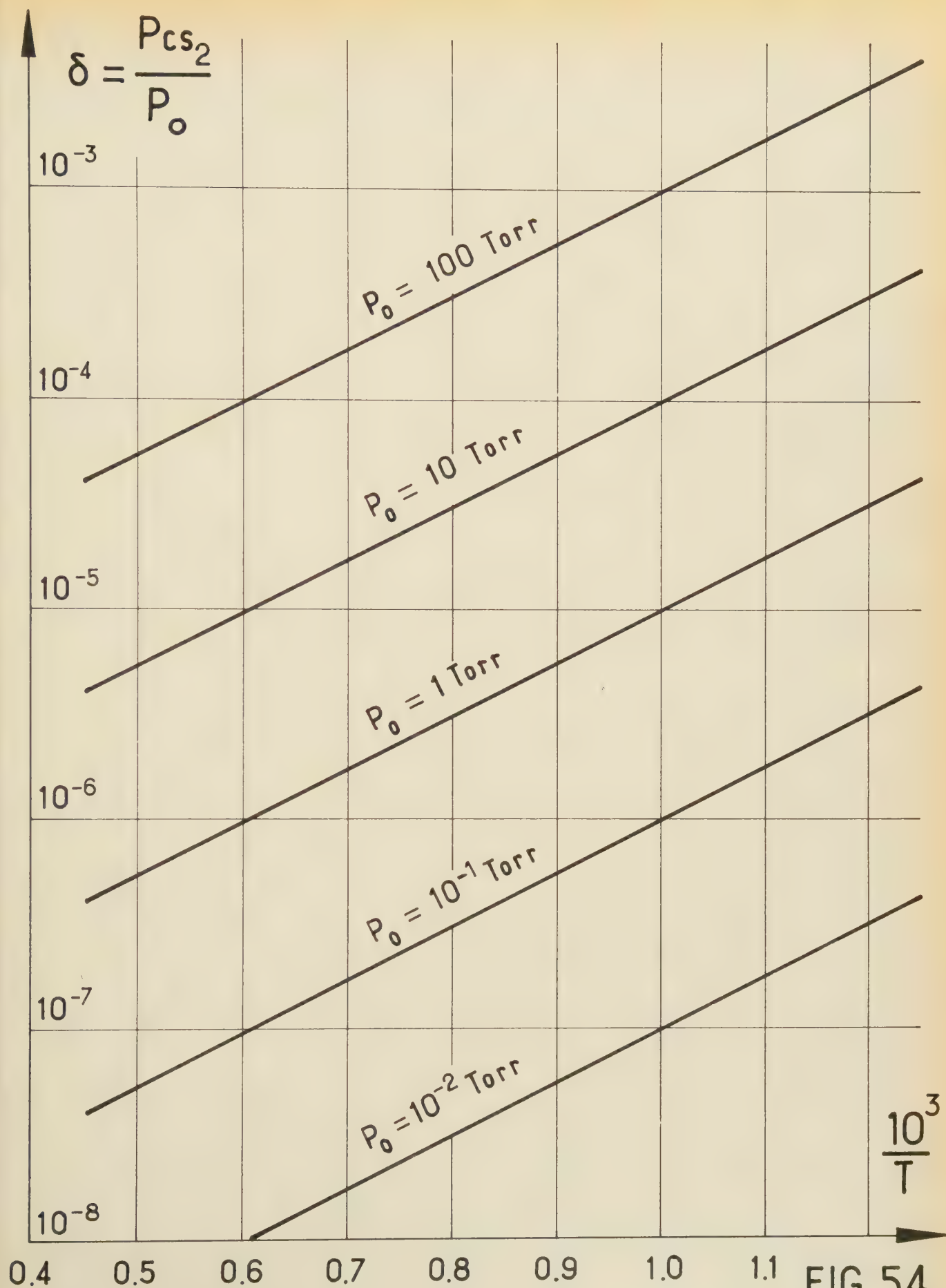


FIG. 54

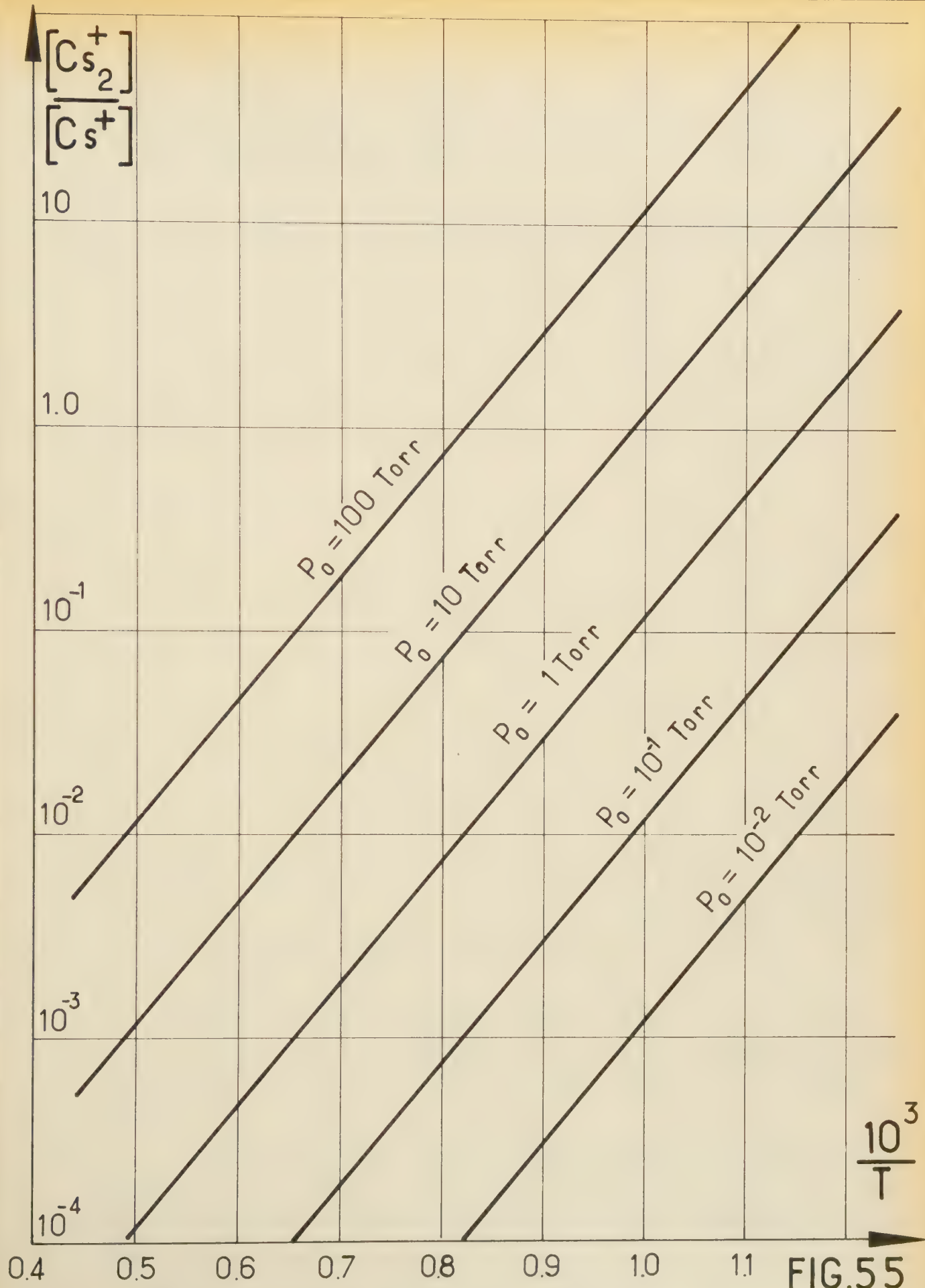


FIG.55

Nous avons vu que l'apparition de la molécule Cs_2 permettait une diminution de la pression totale, en même temps qu'une augmentation de la concentration électronique. Chiffrons cette augmentation.

La concentration électronique calculée en ne tenant pas compte de l'existence des molécules Cs_2 était, aux pressions suffisamment élevées pour que le degré d'ionisation soit négligeable.

$$n_e^{1/2} = \frac{P K_c}{kT}$$

En autorisant la formation de dimères, il vient :

$$\begin{aligned} n_e = [e] &= [Cs^+] + [Cs_2^+] \\ &= \frac{K_c [Cs]}{[e]} \left(1 + \frac{[Cs_2^+]}{[Cs^+]} \right) \end{aligned}$$

soit

$$n_e^2 = \frac{P_0 K_c}{kT} \left(1 + \frac{[Cs_2^+]}{[Cs^+]} \right) \quad (141)$$

On a donc :

$$\boxed{\frac{n_e^2}{n_e^{1/2}} = 1 + \frac{[Cs_2^+]}{[Cs^+]}} \quad (142)$$

La correction est donc importante aux fortes pressions et aux basses températures. Ainsi à 760°K et à 10 torr ($T_{cs} \approx 640^\circ K$) la concentration électronique calculée sans tenir compte de l'existence des dimères est 10 fois trop faible.

3.4. Comparaison avec les résultats expérimentaux.

Le problème de l'ion moléculaire Cs_2^+ se rattache essentiellement à ceux de la mobilité ionique et du coefficient de recombinaison dans les plasmas de césium (127-139)

Suivant les conditions expérimentales les coefficients de recombinaison mesurés sont de l'ordre $10^{-12} - 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ou de $10^{-8} - 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Il est admis que les valeurs les plus basses correspondent à la recombinaison à trois corps :



et donc à un coefficient α proportionnel à n_e (c'est-à-dire $\alpha_1 = a_1 n_e$) tandis que les valeurs élevées correspondent à la recombinaison dissociative



Les coefficients de recombinaison mesurés

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = -\alpha n_e^2$$

sont donc en général des coefficients de recombinaison apparents :

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = -\alpha_1 [e][Cs^+] - \alpha_2 [e][Cs_2^+]$$

soit :

$$\alpha = \alpha_1 [Cs^+] + \alpha_2 \frac{1}{1 + \frac{[Cs^+]}{[Cs_2^+]}}$$

À haute pression et à basse température $\frac{[Cs^+]}{[Cs_2^+]} \ll 1$ et $\alpha \rightarrow \alpha_2$

BALFOUR et HARRIS⁽¹²⁸⁾ ont obtenu à 680°K, très près de l'équilibre thermodynamique $2.10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à 10^{-1} torr et $2.10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à 3 torr. Cette dernière valeur est

la plus élevée jamais mesurée pour le césium. Si on admet que dans ce dernier cas $\frac{[Cs_2^+]}{[Cs^+]} \gg 1$ on peut prendre $\alpha_2 = 2.10^{-6}$ et on voit qu'il faut que la proportion d'ions moléculaires soit très faible, inférieure à 10^{-6} pour pouvoir mesurer des coefficients de recombinaison de l'ordre de $10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur

$\alpha = 2.10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à 10^{-1} torr correspond alors à $\frac{[Cs_2^+]}{[Cs^+]} = 0,11$. Notre calcul fournirait $\frac{[Cs_2^+]}{[Cs^+]} = 6,9$, résultat plus grand d'un facteur 60.

Pour la même raison le coefficient de mobilité ionique mesuré^(128,130,131) est en général un coefficient apparent

$$\mu = \frac{[Cs^+]}{[Cs^+] + [Cs_2^+]} \mu_1 + \frac{[Cs_2^+]}{[Cs^+] + [Cs_2^+]} \mu_2$$

sauf dans le cas des mesures par impulsion où l'on obtient directement la mobilité des diverses espèces d'ions présentes⁽¹²⁷⁾. Les mobilités réduites se situent alors soit entre $(0,075 \text{ cm}^2/\text{volt} \cdot \text{s})$ ^(127,128,130), soit entre $0,21$ et $0,40 \text{ cm}^2/\text{volt} \cdot \text{s}$ ^(127,128,135). BALFOUR et HARRIS⁽¹²⁸⁾ ont ainsi obtenu à 680°K des valeurs de la mobilité réduite croissant avec la pression, de $0,05 \text{ cm}^2/\text{volt} \cdot \text{s}$ à 10^{-1} torr à $0,40 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

à 3 torr. Il est à peu près admis que l'ion rapide est l'ion Cs_2^+ . D'après leurs résultats BALFOUR et HARRIS estiment qu'à 680°K, l'ion dominant est Cs_2^+ au dessus de 0,1 torr, Cs^+ en dessous. Tandis que notre calcul donne $\frac{[\text{Cs}_2^+]}{[\text{Cs}^+]} \neq 7$ dans ces conditions.

4. EMPLOI DE LA STATISTIQUE DE FERMI-DIRAC GENERALISEE.

On peut retrouver rapidement par la statistique le degré d'ionisation(77) et le potentiel chimique des trous à condition de prendre quelques précautions (140, 122). En effet, en nous inspirant du calcul du degré d'ionisation des donneurs dans un semiconducteur⁽³⁾, proposons nous à partir d'une assemblée de N électrons et de N ions Cs^+ , de former N_0 neutres en répartissant les électrons entre les niveaux des électrons de conduction et le niveau E_v des électrons de valence. Cherchons quel sera à l'équilibre thermodynamique le nombre N_e d'électrons de conduction et le nombre N_0 d'électrons de valence ($N_e + N_0 = N$).

La statistique de FERMI-DIRAC répond en principe à cette question par la formule d'occupation des niveaux (13). En particulier on devrait avoir :

$$\frac{N_0}{N} = f(E_v) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_v - E_F}{kT}}} \quad (143)$$

Dans cette réponse, on a considéré que les N ions Cs^+ constituaient N places occupables, ce qui est faux. Sur un ion Cs^+ on peut mettre un électron ayant deux orientations de spin possibles ($g_0 = 2$). On pourrait donc penser que l'erreur serait réparée en substituant $2N$ à N . Mais il faut prendre garde qu'un ion qui a reçu un électron est devenu neutre et ne peut plus en accueillir d'autres. Les places offertes au niveau E_v par N ions ne sont donc ni au nombre de N ni au nombre de $g_0 N$. Le nombre de places possibles dépend en fait du nombre de places déjà occupées et varie donc constamment au cours du remplissage. La statistique de FERMI-DIRAC habituelle n'est donc pas adaptée à ce problème, il faut utiliser la statistique de FERMI-DIRAC généralisée*.

* Cette statistique nous a été enseignée à C.S.F. par Mr. GREMILLET.

Considérons un niveau d'énergie E_j disposant de Z_j places, et faisons l'hypothèse supplémentaire que l'occupation d'une place entraîne l'interdiction non pas seulement de cette place comme en statistique de FERMI-DIRAC habituelle, mais de z_j places. Cherchons alors le nombre de façons W_j de placer N_j électrons sur ce niveau. Il y a Z_j façons de placer le premier, $Z_j - z_j$ façons de placer le second, $Z_j - 2z_j$ façons de placer le troisième, $Z_j - (N_j - 1)z_j$ façons de placer le N_j ième. Donc au total :

$$Z_j (Z_j - z_j) \dots [Z_j - (N_j - 1)z_j]$$

façons; mais les électrons étant indiscernables, il y a $N_j!$ permutations inefficaces d'où :

$$W_j = \frac{Z_j (Z_j - z_j) \dots [Z_j - (N_j - 1)z_j]}{N_j!}$$

$$= z_j^{N_j} \frac{\left(\frac{Z_j}{z_j}\right)!}{N_j! \left(\frac{Z_j}{z_j} - N_j\right)!}$$

Finalement le nombre de façons de placer N_j électrons au niveau $E_j, \dots, N_j$ au niveau E_j est :

$$W = \prod_j W_j$$

L'état d'équilibre est l'état le plus probable détenu pour W maximal quand on fait varier les N_j (les Z_j et z_j sont des constantes) avec les contraintes :

$$\sum N_j = N_e = C^e$$

$$\sum N_j E_j = U_e = C^u$$

Nous écrirons que la fonction de HELMHOLTZ $A_e = U_e - TS_e = U_e - kT \text{Log } W$ doit être minimale, c'est-à-dire que $dA_e = 0$ pour toutes variations dN_j satisfaisant à $\sum dN_j = dN_e = 0$. En utilisant la formule de STIRLING, dA_e s'écrit :

$$dA_e = \sum_j \left(E_j - kT \text{Log } \frac{Z_j - N_j z_j}{N_j} \right) dN_j$$

On emploie la méthode du multiplicateur de LAGRANGE: il faut que quels que soient les

$$\sum_j dN_j \left(E_j - kT \log \frac{Z_j - N_j \gamma_j}{N_j} - \mu \right) = 0 \quad (144)$$

on doit donc avoir :

$$E_j - kT \log \frac{Z_j - N_j \gamma_j}{N_j} - \mu = 0$$

d'où le degré d'occupation des niveaux qui permet le minimum de A_e

$$\frac{f_j}{Z_j} = \frac{N_j}{Z_j} = \frac{1}{e^{\frac{E_j - \mu}{kT}} + \gamma_j} \quad (145)$$

Quand $\gamma_j = 1$ on retrouve le résultat de la statistique de FERMI-DIRAC habituelle (quand $\gamma_j = -1$ celle de BOSE-EINSTEIN et quand $\gamma_j = 0$ celle de MAXWELL-BOLTZMANN.)

L'équation (144) peut se récrire sous la forme

$$dA_e - \mu dN_e = 0$$

qui montre que μ est un potentiel chimique :

$$\mu = E_j + kT \log \frac{f_j}{1 - \gamma_j \frac{f_j}{Z_j}} \quad (146)$$

Revenons maintenant aux N ions Ca^+ et N électrons. Le niveau E_v sur lequel on veut placer les électrons a un poids statistique $g_0 = 2$. Le nombre maximal de places au niveau E_v est donc $Z_j = g_0 N$. D'autre part un ion Ca^+ qui a reçu un électron ne peut en recevoir un deuxième de même énergie, et ce sont

$\gamma_j = g_0$ cases qui deviennent inoccupables aux autres électrons. Le degré d'occupation du niveau E_v est donc :

$$\frac{f}{1} (E_v) = \frac{N_0}{g_0 N} = \frac{1}{g_0 + e^{\frac{E_v - E_F}{kT}}}$$

et finalement on a :

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 + \frac{1}{g_0} e^{\frac{E_V - E_F}{kT}}}$$

qui diffère de la formule initiale (143) par l'introduction du facteur $\frac{1}{g_0}$ devant l'exponentielle. Cette formule donne la proportion de neutres dans le plasma. Le degré d'ionisation β est donc :

$$\beta = \frac{1}{1 + g_0 e^{\frac{E_F - E_V}{kT}}} \quad (147)$$

et le rapport ions/neutres

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{g_0} e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}} \quad (148)$$

on retrouve ainsi les formules du chapitre II, sans toutefois le terme g_i

Récrivons la formule (146) en prenant pour niveau E_j le niveau de valence E_V , le degré d'occupation est alors $f(E_V) = \frac{N_0}{g_0 N}$ et il vient :

$$\mu = E_V + kT \log \frac{\frac{N_0}{g_0 N}}{1 - g_0 \frac{N_0}{g_0 N}}$$

soit

$$\mu = E_V - kT \log \frac{n_i}{N_V} \quad (149)$$

avec

$$N_V = \frac{1}{g_0} n_0 \quad (150)$$

En réalité, le raisonnement est à améliorer pour introduire le terme g_i .

5. CHARGES SUPERFICIELLES ET TENSION SUPERFICIELLE.

Soit un condensateur d'épaisseur e portant la charge superficielle $\sigma = \epsilon_0 E$ l'énergie électrostatique stockée dans le volume $V = e\Omega$ est :

$$W = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \Omega e = \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0} \Omega e = \frac{Q^2}{2\epsilon_0} \frac{e}{\Omega}$$

La variation d'énergie dans une variation de volume à charge Q constante peut s'écrire :

$$dW = - \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0} \Omega de + \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0} e d\Omega$$

- Ωde est la variation de volume dans un déplacement parallèle aux lignes de force, et $\frac{\sigma^2}{2\epsilon_0}$ est la pression superficielle.

- $e d\Omega$ est la variation de volume dans un déplacement perpendiculaire aux lignes de force, $\frac{\sigma^2}{2\epsilon_0}$ est donc la pression que les lignes de force exercent entre elles.

On peut donc dire que les tubes de force sont soumis longitudinalement à des tensions $\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2$ qui tendent à les raccourcir, et latéralement à des pressions $\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2$ qui tendent à les gonfler (système de tensions et pressions de MAXWELL).

Remarquons que dW peut se récrire sous la forme :

$$dW = - \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0} (\Omega de + e d\Omega) + \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0} e d\Omega$$

soit :

$$\boxed{dW = -P_s dV + \gamma d\Omega} \quad (151)$$

avec

$$\gamma = \frac{\sigma^2}{\epsilon_0} e = \epsilon_0 E^2 e = \epsilon_0 E^2 \Psi$$

c'est-à-dire

$$\boxed{\gamma = \sigma \Psi} \quad (152)$$

γ est la tension superficielle que les tubes de force exercent sur le conducteur, c'est le double de l'énergie électrostatique emmagasinée dans le condensateur.

On retrouve ainsi le résultat démontré par VON LAUE, pour la tension superficielle exercée par l'atmosphère électronique au dessus d'un métal, et généralisé par LANGMUIR⁽³⁴⁾ au cas d'un plasma.

Ainsi quand le métal est chargé sa tension superficielle diminue^{*}; on retrouve là le phénomène de l'électrocapillarité découvert par LIPPMANN en 1875 : la forme d'une surface de mercure (donc sa tension superficielle γ) dans une solution aqueuse dépend de l'état d'électrification de cette surface. Cette tension superficielle déduite de la hauteur d'ascension capillaire est mesurée en fonction de la d.d.p. V appliquée entre le mercure et la solution : la courbe obtenue, souvent d'allure parabolique est appelée "courbe électrocapillaire". D'une façon très approximative on peut écrire :

$$\begin{aligned} dG &= -SdT - \Omega d\gamma + \sum_i \bar{\mu}_i dN_i \\ &= -SdT - \Omega d\gamma + \sum_i \mu_i dN_i + VdQ \end{aligned}$$

en également les différentielles croisées il vient :

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V} \right)_{\mu_i} = -\sigma \quad (153)$$

C'est la formule de LIPPMANN qui montre que le maximum électrocapillaire correspond à une charge nulle du métal. (Remarquons que cette formule est la différentielle de (152)). En présence d'adsorption spécifique, le maximum électrocapillaire se déplace ce qui fait l'intérêt des couches doubles. PARSONS⁽¹⁴²⁾ a montré en 1955 qu'il était préférable d'étudier les isothermes d'adsorption à charge constante plutôt qu'à potentiel constant par rapport à une électrode réversible, et il a défini la pression superficielle, non par $\Pi = \gamma_0 - \gamma$ comme pour les molécules neutres, mais par la variation de la quantité $\xi = \gamma + \sigma V$ ^(142,38).

* Il est usuel de faire remarquer à propos de la localisation de l'énergie dans un condensateur que seule les propriétés de l'espace siège d'un champ électrique sont modifiées, tandis que celles du conducteur électrisé ne le sont pas ^(18,141). Cela est donc inexact, un conducteur électrisé voit sa tension superficielle modifiée. (Nous n'avons pu trouver mention de ce fait dans aucun traité d'électrostatique, bien que le système de tensions de MAXWELL soit fréquemment exposé.)

EDISON avait remarqué que le coefficient de friction d'un métal sur le verre dépendait de la tension interfaciale. BOWDEN et YOUNG^(143,144) ont montré que le coefficient de friction sur une surface en platine plongée dans un électrolyte dépendait, tout comme la tension superficielle, du potentiel interfacial, le coefficient de friction et l'endommagement passant par un maximum, pouvant aller jusqu'au grippage, au maximum électrocapillaire (cf. aussi⁽¹⁴⁵⁾). Cette variation du coefficient de friction avec la tension a d'ailleurs reçu une application pratique originale^{*} : une roue en verre entraînée à vitesse constante frotte sur un ruban métallique fixé d'un côté à la membrane d'un haut parleur, de l'autre à un ressort. Quand on module la tension interfaciale la membrane du haut parleur se déplace au même rythme. (C'est le phénomène inverse de l'électrification par frottement pour lequel on a pu montrer que la charge créée est proportionnelle au travail effectué contre les forces de friction⁽¹⁴⁶⁾).

Ainsi tension superficielle et phénomènes électriques sont intimement liés; remarquons le rôle du rayon de courbure en électrostatique et en capillarité: quand on diminue le rayon d'une sphère métallique portée à un potentiel ψ constant son travail de sortie diminue et sa pression de vapeur saturante électronique augmente. C'est l'effet SCHOTTKY, analogue à l'effet KELVIN pour une gouttelette de liquide.

La charge d'un métal peut donc être considérée comme une adsorption qui comme toute adsorption diminue la tension superficielle. Quand cette tension $\sigma\psi$ devient de l'ordre de grandeur de celle du conducteur la surface devient instable, c'est bien ce qu'on observe dans le claquage sous vide : sous l'effet du champ électrique il se développe à la surface d'une cathode initialement polie de fines pointes ou Whiskers^(147,148) qui par leur émission de champ sont à l'origine du courant de prédécharge, et dont l'explosion pour un champ critique à leur pointe^(149, 150,151), $7 \cdot 10^7$ V/cm pour le tungstène, provoque l'amorçage de la décharge. Si la variation du champ moyen de claquage $E = \frac{V}{d}$ avec l'espacement^(152,153) d est maintenant attribué à la longueur variable des whiskers avec l'espacement

* Ce fait nous a été signalé à C.S.F. par M. FAVRE, mais il ne nous a pas été possible de trouver de référence.

il n'en reste pas moins que le seuil de croissance de tels whiskers ne saurait dépendre du seul champ électrique, sans quoi le claquage se produirait pour une longueur constante du whisker. Si l'on admet que la croissance se fait à partir d'un produit EV constant, c'est-à-dire d'une tension superficielle σV constante (154) on conçoit qu'aux grands espacements le whisker puisse s'allonger beaucoup avant que le champ critique soit atteint à sa pointe, tandis qu'aux faibles espacements ce champ critique est atteint pour une faible longueur (ce seuil estimé à partir de faibles espacements, $d = 2 \mu$, nous semble être de l'ordre de $EV = 2.10^9 \text{ V}^2 \cdot \text{cm}$ c'est-à-dire $\gamma \approx 1600 \text{ erg/cm}^2$). Il s'agirait alors d'un cas particulier de réorganisation d'une surface cristalline par suite d'adsorption modifiant les tensions superficielles (facetting) : par exemple une surface d'argent chauffée à 500°C en présence d'oxygène développe des faces (111) qui disparaissent par chauffage dans l'azote où elles sont thermodynamiquement peu stables (39). Rappelons que la forme d'équilibre d'un petit cristal se déduit du diagramme polaire des tensions superficielles par la construction de WULFF (39, 65, 155).

La théorie de la tension superficielle (65) montre qu'il y a en général trois extremums de tension superficielles; l'un quand on modifie l'équilibre à T et P constants et c'est le cas de l'électrocapillarité où l'on modifie l'adsorption d'électrons; les deux autres s'observent dans des déplacements d'équilibre isobares ou isothermes; or on constate que dans de tels déplacements d'équilibre, le travail de sortie passe lui aussi par un extremum (cf. figure 13). Il serait donc intéressant de rechercher si ce minimum de ϕ ne correspond pas au maximum de tension superficielle au point où s'annule la charge du métal.

Ainsi toute adsorption à la surface d'un métal, aussi bien adsorption d'atomes que d'électrons modifie les propriétés de cette surface : tension superficielle, travail de sortie, structure cristalline, coefficient de frottement. On ne peut donc pas disjoindre les phénomènes mécaniques des phénomènes électriques à la surface d'un métal et il serait intéressant d'étudier de plus près la liaison entre tension superficielle et couches dipolaires.

Quant au moyen d'investigation ~~que~~ constitue ici la thermodynamique, citons cette conclusion de HERLING⁽³⁹⁾ : "On peut donner une compréhension profonde et détaillée de nombreux phénomènes se rapportant à la surface des solides, à l'aide de concepts macroscopiques classiques seuls, et plus précisément ceux du domaine de la thermodynamique et de la capillarité. Ces concepts qui sont plus faciles et plus clairs à manier que ceux des théories atomistiques, ont le grand avantage de conduire souvent à des conclusions solidement établies qui restent indépendantes de toute hypothèse particulière sur le mécanisme atomique du phénomène étudié. Bien entendu, cela ne signifie nullement que l'usage de concepts macroscopiques soit incompatible avec des considérations atomistiques ! cela signifie simplement qu'on doit autant que possible utiliser de telles considérations comme un guide de l'intuition dans la formulation des lois macroscopiques et la recherche de leur domaine de validité".

-:-:-

REFERENCES

-:-:-

- (1) G. BRUHAT - Thermodynamique. 5ème ed. remaniée par KASTLER. MASSON et Cie Paris 1962.
- (2) G. EMSCHWILLER - Chimie physique t. I, P.U.F. Paris 1961.
- (3) E. SPENKE - Les semiconducteurs électroniques. DUNOD, Paris 1959.
- (4) R. PARSONS - Equilibrium properties of electrified interphases.
in BOCKRIS : Modern aspects of electrochemistry, t. I p. 103-179.
Butterworths Scientific Publications - Londres 1954.
- (5) M. GREEN - Electrochemistry of the semiconductor-electrolyte interface
in BOCKRIS: Modern aspects of electrochemistry t. II p. 343-407.
Butterworths Scientific Publications. Londres 1959.
- (6) H.F. GOHR - Définition of electrochemical and thermodynamic terms, and
their relation to semiconductor parameters. In P.J. HOLMES : The electro-
chemistry of semiconductors p. 1-59. Academic Press. 1962.
- (7) A.R. PLUMMER - The semiconductor-gas and semiconductor-metal systems in
P.J. HOLMES : The electrochemistry of semiconductor p. 61-140. Academic
Press 1962.
- (8) J. BECKER - The life history of adsorbed atoms and ions. Trans. Am. Elec-
trochem. Soc. 55, 153-175 (1929).
- (9) R.W. GURNEY - Theory of electrical double layer in adsorbed films.
Phys. Rev. 47, 479-482 (mars 1935).
- (10) R.W. GURNEY - Ions in solution - Dover 1962 (rééd. de 1936).
- (11) C. HERRING, M.H. NICHOLS - Thermoionic emission. Rev. Modern Phys. 21,
185-270 (Avril 1949).
- (12) E. WIGNER, J. BARDEEN - Theory of the work-function of monovalent metals
Phys. Rev. 48, 84-87 (Juillet 1935).
- (13) N.S. RASOR - Emission physics of the thermoionic energy converter.
Proc. IEEE 51, 733-745 (Mai 1963).
- (14) H.B. MICHAELSON - Work/^{functions} of the elements. J. Appl. Phys. 21, 536-540 (Juin
1950).
- (15) G.N. HATSOPOULOS, J.H. KEENAN - Principles of general thermodynamics.
J. WILEY and Sons. N.Y. 1965

- (16) G. HERMANN, S. WAGENER - The oxide coated cathode. CHAPMAN and HALL, t. II 1951.
- (17) R. BOURION - L'effet Volta, J. Physique 12, 930-941 (Dec. 1951).
- (18) G. BRUHAT - Electricité, 6ème ed. remaniée par GOUDET - MASSON et Cie Paris 1956.
- (19) D. MAUGIS - Thermodynamique des phénomènes électriques aux interfaces. Rapp. int. C.S.F. - DTW 6888 (Juin 1965).
- (20) H.W. DRAWIN, P. FELENBOK - Data for plasmas in local thermodynamic equilibrium GAUTHIERS VILLARS - Paris 1965.
- (21) P.L. AUER - Potentiel distribution in a low pressure thermoionic converter J. Appl. Phys. 31, 2096-2103 (Dec. 1960).
- (22) E.A. GUGGENHEIM - Thermodynamique - DUNOD - Paris 1965.
- (23) W.B. NOTTINGHAM - General theory of the plasma diode energy converter. Thermo electron engineering Co - Rep. TEE 7002-5 (Sept 1960).
- (24) W.B. NOTTINGHAM - The thermoionic energy converter. Techn. Rep. 373 - Massachusetts Inst. of Technology - Research Lab. of Electronics (Sep 1960)
- (25) J.L. DELCROIX - Physique des plasmas t II - DUNOD - Paris 1960.
- (26) R. AUDUBERT - Les ions en solution t I - P.U.F. - Paris 1955.
- (27) E. DARMOIS, G. DARMOIS - Electrochimie théorique - MASSON - Paris 1960.
- (28) G. EMSCHWILLER - Chimie physique, t II. P.U.F. Paris 1961.
- (29) H.R. GRIEM - Plasma spectroscopy. - Proc. 5th Int. Conf. Ionization phenomena in gazes (Munich 1961). North Holland Publ. Vol II, 1857-1883 (1962).
- (30) H.R. GRIEM - High densities corrections in plasma spectroscopy. Phys. Rev. 128, 997-1003 (Nov. 1962).
- (31) H.R. GRIEM - Plasma spectroscopy - MAC GRAW-HILL (1964).
- (32) G. ECKER, W. WEIZEL - Cités dans (20).
- (33) H. MARGENAU, M. LEWIS - Structure of spectral lines from plasmas. Rev. Mod. Phys. 31, 569-615 (Juillet 1959).
- (34) I. LANGMUIR - The nature of adsorbed films of caesium or tungsten. Part I the space charge sheath and the image force. Phys. Rev. 43, 224-251 (Fev. 1933).
- (35) D.C. GRAHAME - The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. Chem. Revs. 41, 441-501 (1947).
- (36) R. PARSONS - The structure of the electrical double layer and its influence on the rates of electrode reactions. In Adv. in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, t. 1 p. 1-63. Ed. by DELAHAY et TOBIAS, Interscience Publ. (1961).

- (37) D.A. HAYDON - The electrical double layer and electrokinetic phenomena. In Recent progress in surface science p. 94-158. Ed. by DANIELLI, PANKHURST, RIDDIFORD. Academic Press (1964).
- (38) P. DELAHAY - Double layer and electrode kinetics. Interscience Publ. N.Y. London (1965).
- (39) C. HERRING - The use of classical macroscopic concepts in surface energy problems. in Structure and properties of solid surfaces. p. 5-72. Ed. by GOMER et SMITH. University of Chicago Press (1953).
- (40) D.O. HAYWARD, B.M.W. TRAPNELL - Chemisorption - BUTTERWORTHS - Londres (1954)
- (41) J.B. TAYLOR, I. LANGMUIR - The evaporation of atoms, ions and electrons from caesium films on tungsten. Phys. Rev. 44, 423-458 (Sept. 1933).
- (42) J.M. HOUSTON - Thermoionic emission of refractory metals in caesium vapors. Power Inf. Center Report. PIC ELE TI 3/3 (Juin 1961)
- (43) W.B. NOTTINGHAM - Analysis of typical voltage current curves. Power Inf. Center PIC ELE TI 209/1. Proceed. 3rd Govern Industr. Thermoionic Round Table discussion (Janvier 1962).
- (44) W.B. NOTTINGHAM - Caesium ion production in a strong ion accelerating field. Report on 23rd Annual Conf. on Physical Electronics at MIT (mars 1963)
- (45) I. LANGMUIR - Vapor pressure, evaporation, condensation and adsorption. J. Am. Chem. 54, 2798-2832 (Juillet 1932).
- (46) I. LANGMUIR - Monolayers on solids. J. Chem. Soc. p 511-543 (1940).
- (47) I. LANGMUIR - Caesium films on tungsten. J. Am. Chem. Soc. 54, p 1252-1253 (Mars 1932).
- (48) R.P. JOHNSON - Construction of filament surfaces. Phys. Rev. 54, 459-467 (Sept. 1938).
- (49) D. O'BOYLE - Observations on electromigration and the Soret effect in tungsten. J. Appl. Phys. 36, 2849-2853 (Sept. 1965).
- (50) W.B. NOTTINGHAM - An application of LANGMUIR-TAYLOR data to thermoionic converters. Power Information center. Proceed. of Roundtable Discussion on thermoionic Processes and Materials. Univ. of Pennsylvania. PIC ELE TI 3/2 (Mars 1961).
- (51) J.H. DE BOER - Electron emission and adsorption phenomena. Cambridge Univ. Press. Londres (1935).
- (52) C. BIGUENET - Les cathodes chaudes. Théorie et pratique. Ed. de la Revue d'Optique théorique et exp. Paris 1947.
- (53) J. HIGUCHI, T. NEE, H. EYRING - Adsorption kinetics I: The system of alkali metals on tungsten. J. Am. Chem. Soc. 77, 4969-4975 (oct. 1955).

- (54) I. HIGUCHI, T. REE, H. EYRING - Adsorption kinetics II : Nature of the adsorption bond. J. Am. Chem. Soc. 79, 1330-1337 (Mars 1957).
- (55) E.P. GYFTOPOULOS, J.D. LEVINE - Work function of metals coated by metallic films. J. Appl. Phys. 33, 67-73 (Janvier 1962).
- (56) J.D. LEVINE, E.P. GYFTOPOULOS - Adsorption physics of metals partially coated by metallic films. Rep. on 23rd Annual conf. on physical electronics at MIT (Mars 1963).
- (57) N.S. RASOR, C. WARNER - Correlation of emission processes for adsorbed alkali films on metal surfaces. J. Appl. Phys. 35, 2589-2600 (Sept 1964).
- (58) J.A. BECKER - Thermoionic and adsorption characteristics of caesium on tungsten and oxydized tungsten. Phys. Rev. 28, 341-361 (Aout 1926).
- (58 bis) R. GOMER, L.W. SWANSON - Theory of field desorption. J. Chem. Phys. 38, 1613-1629 (Avril 1963).
- (58 ter) J.W. GADZUK - Theory of atom-metal interactions. I. Alkali atom adsorption. Surface Sci. 6, 133-158 (Fev. 1967).
- (59) T. WOLKENSTEIN - Theorie electronique de la catalyse sur les semiconducteurs MASSON et Cie. Paris 1961.
- (60) F.F. VOL'KENSHEIN - Electronic processes at the surface of a semiconductor during chemisorption. Sov. Phys. Uspekhi, 9, 743-751 (Mars 1967).
- (61) W.B. NOTTINGHAM - Sheath and plasma theory of an isothermal diode. Thermo electron engineering Co. Report n° 4-62 (ootobre 1962).
- (62) F.S. STONE - The electronic factor in chemisorption and catalysis in chemistry of the solid state. p. 367-404. Ed. by GARNER, BUTTERWORTHS (1965).
- (63) M. von LAUE - Sitzber. Preuss. Akad. Berlin 32, 334-348 (Dec. 1923).
- (64) G.E. CHAMBERLAIN, J.C. ZORN - Alkali polarizabilities by the atomic beam electrostatic deflection method. Phys. Rev. 129, 677-680 (Janv. 1963).
- (65) R. DEFAY, I. PRIGOGINE - Tension superficielle et adsorption - DESOER - Liège (1951).
- (66) Y. ROCARD - Thermodynamique, MASSON et Cie Paris (1952).
- (67) M. von LAUE - Glühelatronen. Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 15, 205-256 (1918).
- (68) ^{I. LANGMUIR} J.B. TAYLOR - The mobility of caesium atoms adsorbed in tungsten. Phys. Rev. 40, 463-464 (Mai 1932).
- (69) I. LANGMUIR - An extension of the phase rule of adsorption under equilibrium and non equilibrium conditions. J. Chem Phys. 1, 3-12 (Janv. 1933).
- (70) I. LANGMUIR, K.H. KINGDON - Thermoionic effects caused by vapours of alkali metals. Proc. Roy. Soc. A 107, 61-79 (Avril 1925).

- (71) K.H. KINGDON, I. LANGMUIR - Thermionic phenomena due to alkali vapors. Part Experimental. Phys. Rev. 21, 380-381 (1923).
- (72) I. LANGMUIR, K.H. KINGDON - Thermoionic phenomena due to alkali vapors. Part II. Theoretical. Phys. Rev. 21, 381 (1923).
- (73) P.B. MOON, M.L.E. OLIPHANT - The surface ionization of potassium by tungsten. Proc. Roy. Soc. A 137, 463-480 (1932).
- (74) R.C. EVANS - The positive ion work function of tungsten for alkali metals. Proc. Roy. Soc. A 139, 604-617 (1933).
- (75) T.J. KILLIAN - Thermoionic phenomena caused by vapors of rubidium and potassium. Phys. Rev. 27, 578-587 (mai 1926).
- (76) G. KUSKEVICS, J.M. THEM - Surface ion source phenomena and technology. Part I. Ionization and transport phenomena and performance of porous ionizers. Combustion and propulsion panel, AGARD, NATO, Athènes (Juillet 1963).
- (77) L.H. TAYLOR - Adsorption of cesium on polycrystalline refractory metals in solid surfaces (Proc. Int. Conf. on the physics and chemistry of solid surfaces, Surface science, 2, 188-199 Juillet 1964) Ed. by GATOS, North Holland Publ. Amsterdam 1964.
- (78) E.F. CHAIKOVSKII, G.M. PIATIGORSKII - Determination of the heat of vaporization of positive ions in the surface ionization of atoms of alkali metals. Sov. Phys. Techn. Phys. 9, 847-853 (Dec 1964).
- (79) R.G. WILSON - Electron and ion emission from polycrystalline surfaces of Be, Ti, Cr, Ni, Cu, Pt and type 304 stainless steel in caesium vapor. J. Appl. Phys. 37, 3161-3169 (juillet 1966).
- (80) R.G. WILSON - Electron and ion emission from polycrystalline surfaces of Nb, No, Ta, W, Ré, Os and Ir in cesium vapor. J. Appl. Phys. 37, 4125-4131 (Oct. 1966).
- (81) M. KAMINSKI - Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces. Springer Verlag - Berlin 1965.
- (82) W.B. NOTTINGHAM - Cesium plasma diode as a heat to electrical power transducer. Proc 4th int. conf. on ionization phenomena in gases. p. 486-501, Uppsala, Suède (Aout 1959).
- (83) H.J. COPLEY, T.E. PHIPPS - The surface ionization of potassium on tungsten. Phys. Rev. 48, 960-968 (Dec 1935).
- (84) E. Ya. ZANDEBERG, N.I. IONOV - Surface ionization. Sov. Phys. Uspekhi 67, 255-281 (Mars 1959).
- (85) J.E. GERMAIN - La catalyse hétérogène - DUNOD, Paris 1959.
- (86) A.T. FORRESTER, G. KUSKEVICS, B. MARCHANT - Ionization of cesium on porous tungsten. 14eme congrès inter. d'astronautique. Paris (Oct.1963).

- (87) A.T. FORRESTER, R.C. SPEISER - Cesium ion propulsion. *Astronautics*, 4, 34-35 (1959).
- (88) G.M. NAZARIAN, H. SHELTON - Theory of ion emission from porous media, in *Electrostatic propulsion*. p. 91-106 - Ed. by LANGMUIR, STUHLINGER, SELLEN. Acad. Press. N.Y. 1961.
- (89) D. ZUCCARO, R.C. SPEISER, J.M. TEEM - Characteristics of porous surface ionizers in *Electrostatic propulsion* p. 107-139, loc. cit.
- (90) T.W. REYNOLDS, L.W. KREPS - Gas flow, emittance and ion current capabilities of porous tungsten. NASA Techn. Note D 871 (Aout 1961).
- (91) A.B. MARCHANT, G. KUSKEVICS, A.T. FORRESTER - Surface ionization microscope. AIAA electric propulsion conf. Colorado Springs. AIAA 63018 (Mars 1963)
- (92) H. HUBER, R. LE BIHAN, D. MUGIS - A cesium plasma capillarity emitter as a source of cesium ions or a source of electrons of high current density. In Proc. of 1st int. Conf. on electron and ion beam science and technology. (Toronto mai 1964). Ed. by BAKISH, J. WILEY and sons (1965) p. 877-896.
- (93) J.C. JAIN, K.S. KRISHNAN - The thermoionic constants of metals and semiconductor I graphite. Proc. Roy. Soc. A 213, 143-157 (juin 1952).
- (94) S.C. JAIN, K.S. KRISHNAN - Thermoionic constants of metals and semiconductors II. Metals of the first transition group. Proc. Roy. Soc. A 215, 431-437 (Dec. 1952).
- (95) S.C. JAIN, K.S. KRISHNAN - Thermoionic constants of metals and semiconductors III. Monovalent metals. Proc. Roy. Soc. A 217, 451-461 (1953).
- (96) H. HUBER - Etat actuel des travaux en cours pour le développement de cathodes à densité de courant élevé. Rapp. Int. CSF - W 11.429 (Juin 1955).
- (97) M.L. BABCOCK, D.F. HOLSHOUSER, von FOERSTER - Diode characteristics of a hollow cathode. Phys. Rev. 91, 755 (Août 1953).
- (98) G.E. MUELLER - A hollow beam cathode. Trans. IRE PGED, 4, 33 (1953).
- (99) K.M. POOLE - Emission from hollow cathode. J. Appl. Phys. 26, 1176-1179 (Sept. 1955).
- (100) K.R. BRUNN - An investigation of the hollow spherical cathode. Electrical Engineering Research Lab; University of Illinois, ASTIA n° AFRCR-TV-57-195, AD 117 036 (Avril 1956).
- (101) E.M. DUBININA, N.B. PYT'EVA - Certain features of electron emission from hollow cathodes. Radio Eng. Electr. 5, 100-107 (Dec. 1959).
- (102) I. BRODIE, A. NIEWOLD - Feasibility of the use of hollow cathode for thermoionic energy converter. Techn. Rep. ASD-TR-61-723 (Juin 1962).
- (103) I. BRODIE, A. NIEWOLD - Zero field emission from thermoionic hollow cathodes. J. Appl. Phys. 33, 3328-3334 (Nov 1962).

- (104) R.H. FOWLER - Statistical mechanics. Cambridge University Press. 2eme Ed. 1936 (réédité en 1955).
- (105) H. HUBER - Brevet français déposé sous le n° provisoire 874.284 du 27.9.61.
- (106) H. HUBER, J. BENSIMON - Sur la conversion directe de la chaleur en énergie électrique par la diode thermoélectrique. Ann. Radioélectr. 16, 155-202 (Avril 1961).
- (107) H. HUBER, R. LE BIHAN, J. BENSIMON - Cathode à grande densité de courant sous forme d'un capillaire chaud à ionisation de surface. In Microwaves proceed. 4th int. conf. on microwaves tubes - Schevenningen Hollande (Sept 1962). Centrex Publ. Co p. 783-787.
- (108) H. HUBER, R. LE BIHAN - Emetteurs capillaires d'ions de césium, application à des convertisseurs thermioniques. Combustion and propulsion panel AGARD, NATO, Athènes (Juillet 1963).
- (109) R. LE BIHAN, D. MAUGIS - Etude théorique et expérimentale de structures creuses à plasma de césium, source d'ions ou d'électrons. Ann. Radioélectr. 20, 126-158 (Avril 1965).
- (109 bis) D. MAUGIS - Etude de sources d'électrons à haute densité. Contrat DRME, rapport final - WR 1256 (Sept 1964).
- (110) J. BENSIMON - Sur le flux de KNUDSEN à travers un tube cylindrique. Rapport CSF, DTW 2691 JB/RB (Juillet 1960).
- (111) M. WARNECKE - Régime de transition de l'écoulement d'un gaz. Rapport CSF TE 3015, MW/RB (Fev. 1962).
- (112) M. WARNECKE - Indicatrice du flux moléculaire à l'entrée et à la sortie de tubes cylindriques. Rapport CSF, TE 3016, MW/RB (Fev. 1962).
- (113) B.B. DAYTON - Gas flow patterns at entrance and exit of cylindrical tubes. Vacuum sym. trans. 1956 p. 5-11.
- (114) R. LE BIHAN, D. MAUGIS - Perfectionnement aux sources d'ions. Brevet français n° 972401 du 27 Avril 1964.
- (115) D. MAUGIS - Recherches sur les sources d'ions. Contrat DRME 1er C.R. trimestriel, WR 1395 (oct. 1964).
- (116) D. LOCKWOOD, R.J. CYBULSKI - Performance and evaluation of a two dimensional ion rocket using through-feed and porous tungsten ionizers. NASA Techn. Note D 766 (Avril 1961).
- (117) K.R. SPANGENBERG - Vacuum Tubes - MAC GRAW HILL 1948.
- (118) H. HUBER - Détermination d'un canon électronique en tenant compte de la charge spatiale du faisceau. Ann. Radioélec. 4, 26-32 (Janvier 1949).
- (119) H.V. IVEY - Space charge limited currents. In Advances in electronics and electron physics. p 234-243. Ed. MARTON. Academic Press N.Y. 1954.

- (120) W.B. NOTTINGHAM - Thermionic emission . Encyclopedia of phys. Springer Verlag #. XXI, Berlin 1956.
- (121) N.D. WEYMANN - Electron density in a cylinder. Univ. of Maryland - Tech. Note BN 214 (Juillet 1960).
- (122) D. MAUGIS - La jonction métal-plasma : émission thermoélectronique et ionisation de surface. Rapp. int. CSF. DTW 2206-8215 (Dec. 1966).
- (123) S.R. DE GROOT - Thermodynamics of irreversible processes. North Holland Publ. Amsterdam (1961).
- (124) M. LAPP, L.P. HARRIS - Influence of alkali-vapor atmospheres on pyrometrically determined temperature : cesium and potassium. J. Appl. Phys. 34, 3622-3625 (Dec. 1963).
- (125) F.W. LOOMIS - P. KUSH - The band spectrum of cesium. Phys. Rev. 46, 292-301 (1934).
- (126) D.H. POLLOCK, A.O. JENSEN - Absorption of resonance radiation and formation of molecular ions in cesium vapor. J. Appl. Phys. 36, 3184-3192 (Oct 1965)
- (127) L.M. CHANIN, R.D. STEEN - Mobilities of cesium ions in cesium - Phys. Rev. 132, 2554-2557 (Dec. 1963).
- (128) D. BALFOUR, J.H. HARRIS - Loss processes in cesium plasma. Proc. 7th int. Conf. on Phenomena in ionized gases. p 32-37. Belgrade (Août 1965).
- (129) F.L. MOHLER - Recombinaison of ions in the afterglow of a cesium discharge. J. Res. NBS 19, 447-456 (1937).
- (130) P. DANDURAND, R.B. HOLT - Electron density and light intensity decay in cesium afterglows. Phys. Rev. 82, 278-279 (Avril 1951).
- (131) L.B. LOEB - Basic processes of gaseous electronics. University of California Press Berkeley (1960).
- (132) R.C. KNECHTLI, J.Y. WADA - Generation and measurement of highly ionized quiescent plasma in steady state. Phys. Rev. Letters 6, 215-217 (Mars 1961).
- (133) N. D'ANGELO, N. RYNN - Diffusion and recombinaison of a highly ionized cold plasma in a magnetic field. Phys. Fluids 4, 1303-1306 (Oct 1961).
- (134) J.Y. WADA, R.C. KNECHTLI - Generation and application of highly ionized quiescent cesium plasma in steady state. Proc. IRE, 49, 1926-1931 (Dec 1961).
- (135) C.L. CHEN, M. RAETHER - Collision cross section of slow electrons and ions with cesium atoms. Phys. Rev. 128, 2679-2683 (Dec. 1962).
- (136) J.Y. WADA, R.C. KNECHTLI - Measurement of electron-ion recombinaison in a thermal cesium plasma. Phys. Rev. Letters, 10, 513-516 (juin 1963).
- (137) N. D'ANGELO - Cesium and potassium plasma experiments. Nuclear Fusion 3, 147-153 (Sept. 1963).

- (138) J.M. HAMMER, J.J. THOMAS, B.B. AUBREY - Research on the volume recombination of cesium ions. Government research report AD 427.812 (Nov. 1963).
- (139) L.P. HARRIS - Ionization and recombination in cesium-seeded plasmas near thermal equilibrium. J. Appl. Phys. 1543-1553 (Mai 1965).
- (140) D. MAUGIS - Etude d'une source d'ions à grande densité de courant. Contrat DRME - Rapport final. WR 1458 (Sept 1963).
- (141) Y. ROCARD - Electricité. MASSON et Cie. Paris 1950.
- (142) R. PARSONS - The specific adsorption of ions at the metal electrolyte interphase. Trans. Faraday Soc. 51, 1518-1529 (1955).
- (143) F.P. BOWDEN, L. YOUNG - Influence of interfacial/^{potential} on friction and surface damage. Research 2, 235-237 (Mai 1950).
- (144) F.P. BOWDEN, D. TABOR - Friction et lubrification. DUNOD Paris 1959.
- (145) J. O'M BOCKRIS, R. PARRY-JONES - Determination of the relative electrode potential of an uncharged metal in solution. Nature 171, 930-931 (Mai 1953).
- (146) R.G. CUNNINGHAM - Frictionnal electrification of belts of insulating materials. J. Appl. Phys. 35, 2332-2337 (Aout 1964).
- (147) R.P. LITTLE, W.T. WHITNEY - Electron emission preceding electrical breakdown in vacuum. J. Appl. Phys. 34, 2430-2432 (Aout 1963).
- (148) R.P. LITTLE, S.T. SMITH - Electrical breakdown in vacuum. IEE Trans. E.D. 12, 77-83 (Fev. 1965).
- (149) I. BRODIE - Studies of field emission and electrical breakdown between extended nickel surfaces in vacuum. J. Appl. Phys. 35, 2324-2332 (Aout 1964).
- (150) D. ALPERT, D.A. LEE, E.M. LYMAN, H.E. TOMASCHKE - Initiation of electrical breakdown in ultrahigh vacuum. J. Vac. Sci. Technol. 1, 35-50 (Nov 1964).
- (151) P. KRANJEC, L. RUBY - Test of the critical theory of electrical breakdown in vacuum. J. Vac. Sci. Technol. 4, 94-96 (Mars 1967).
- (152) L. CRANBERG - Initiation of electrical breakdown in vacuum. J. Appl. Phys. 23, 518-522 (Mai 1952).
- (153) A. MAITLAND - New derivation of the vacuum breakdown equation relating breakdown voltage and electrode separation. J. Appl. Phys. 32, 2399-2407 (Nov 1961).
- (154) D. MAUGIS - Couches doubles et tension superficielle à l'interface métal-plasma ou métal-vide. (Conf. faite le 4 mars 1966, au séminaire du Prof. COURTEL à St Ouen). Rapp. int. CST, DTW 7636 (Avril 1966).
- (155) N. BABRERA - The equilibrium of crystal surfaces. In solid surfaces (Prof. Int. Conf. on the physics and chemistry of solid surfaces; surface science, 2, 320-345, juin 1964) ed. by GATOS, North Holland Publ. Amsterdam 1964.

